

Житомирський державний університет імені Івана Франка

На правах рукопису

ДЕНИСЮК РОМАН ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 621.794.4 : 546.48/711'24

**ВЗАЄМОДІЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ З ІОДВМІСНИМИ
(I_2 – МЕТАНОЛ, I_2 - ДИМЕТИЛФОРМАМІД) ТА
ІОДВИДІЛЯЮЧИМИ (H_2O_2 – HI – РОЗЧИННИК) ТРАВІЛЬНИМИ
КОМПОЗИЦІЯМИ**

02.00.21 – хімія твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

Томашик Василь Миколайович
доктор хімічних наук, професор

Житомир – 2009

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК ТИПУ $A^{II}B^{VI}$ ТА $A^{III}B^V$ З ГАЛОГЕНВМІСНИМИ ТА ГАЛОГЕНВИДІЛЯЮЧИМИ ТРАВІЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	12
1.1. Фізико-хімічні властивості твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$	12
1.2. Хімічна взаємодія сполук $A^{II}B^{VI}$ з галогенвмісними травниками	17
1.3. Травлення напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ галогенвиділяючими травильними композиціями	25
Висновки з літературного огляду	37
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	40
2.1. Обробка поверхні напівпровідникових матеріалів перед хімічним розчиненням	40
2.2. Дослідження швидкості хімічного травлення напівпровідників	42
2.3. Оптимізація складів травильних композицій за допомогою математичного планування експерименту	48
2.4. Мікроструктурні дослідження	54
2.5. Профілометрія поверхні напівпровідникових матеріалів	54
2.6. Вихідні матеріали	55
РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНЕ ТРАВЛЕННЯ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ В РОЗЧИНАХ I_2 – РОЗЧИННИК	56
3.1. Хімічна взаємодія $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з іодвмісними композиціями I_2 – розчинник	56
3.1.1. Взаємодія $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з розчинами системи I_2 –метанол	56

3.1.2.	Хімічне травлення монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ розчинами I_2 –диметилформаїд	62
3.1.3.	Дослідження хімічної взаємодії монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з розчинами системи $\text{I}_2 - \text{HI}$	66
	Висновки до розділу 3	70
РОЗДІЛ 4. РІДКОФАЗНЕ ТРАВЛЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ		
	$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ В ІОДВИДІЛЯЧИХ ТРАВНИКАХ H_2O_2 – HI –РОЗЧИННИК	72
4.1.	Хімічне травлення напівпровідників $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ водними розчинами H_2O_2 – HI	72
4.2.	Хімічне травлення напівпровідників $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ водними розчинами 46%-ний H_2O_2 – HI –оксалатна кислота ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)	75
4.3.	Взаємодія твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з травильними композиціями H_2O_2 – HI –тарtratна кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)	82
4.3.1.	Розчинення монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ травильними композиціями 46 %-ний H_2O_2 – HI –тарtratна кислота	84
4.3.2.	Розчинення монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ травильними композиціями 30 %-ний H_2O_2 – HI –тарtratна кислота	89
4.4.	Хімічне розчинення $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в травильних сумішах 30 %-ний H_2O_2 – HI –лактатна кислота ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)	98
4.5.	Дослідження процесу розчинення $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ водними розчинами системи H_2O_2 – HI –цитратна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	107
4.5.1.	Хімічне травлення монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ водними розчинами (46 %-ний H_2O_2 – HI –цитратна кислота)	107
4.5.2.	Взаємодія монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з водними розчинами 30 %-ний H_2O_2 – HI –цитратна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	112
	Висновки до розділу 4	120
РОЗДІЛ 5. УЗАГАЛЬНЕННЯ ТА ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ		125

ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

5.1.	Компенсаційний ефект в кінетиці хімічного травлення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	125
5.2.	Хіміко-механічне полірування CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ травниками на основі системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ – цитратна кислота	128
5.3.	Хіміко-механічне полірування CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ розчинами на основі системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ – лактатна кислота	132
5.4.	Оптимізація складів іодвмісних та іодвиділяючих травильних композицій для хімічної обробки монокристалів CdTe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	135
5.5.	Дослідження мікроструктури та шорсткості хімічно полірованих поверхонь кадмій телуриду і твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в іодвмісних та іодвиділяючих розчинах	138
5.6.	Дослідження мікроструктури та шорсткості хімічно полірованих поверхонь кадмій телуриду і твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в іодвмісних та іодвиділяючих розчинах	142
	Висновки до розділу 5	145
	ВИСНОВКИ	146
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	148

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасна напівпровідникова техніка невід’ємно пов’язана з попередньою обробкою напівпровідникових матеріалів. Отримання досконалих за атомною структурою, геометричною точністю та заданою шорсткістю напівпровідникових пластин дає можливість виробляти надійні деталі приладів з заданими властивостями, створювати високоякісні поверхні напівпровідникових підкладок. Для отримання такої поверхні найчастіше використовують методи хіміко-динамічного (ХДП) та хіміко-механічного (ХМП) полірування, які вимагають розробки та пошуку технологічних прийомів, що дозволять контролювати процеси обробки напівпровідникових матеріалів. Напівпровідники типу $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, зокрема CdTe та тверді розчини на його основі, перспективні для виготовлення детекторів рентгенівського та γ -випромінювання, найбільш широко використовуються для робочих елементів приладів, що працюють у ІЧ-області спектрі. В той же час ведуться роботи з вивчення властивостей кристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ як розбавлених магнітних напівпровідників і можливостей їх широкого використання в техніці. Проте в літературі майже відсутні комплексні роботи з хімічної обробки монокристалів та плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, а зустрічаються лише фрагментарні дані.

Хімічне полірування кадмій телуриду та твердих розчинів на його основі проводиться переважно бромвмісними травниками, хоча вони мають ряд недоліків, серед яких високі швидкості травлення, токсичність, не універсальність. Попередні дослідження та аналіз складів травильних композицій показали перспективність розробки іодвмісних та іодвиділяючих розчинів для різних етапів хімічної обробки монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, що володіють низькими швидкостями травлення і добрими поліруючими властивостями. Тому необхідно було детальніше вивчити процеси хімічного розчинення цих напівпровідникових матеріалів у вказаних травниках.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Експериментальні дослідження проводились на кафедрі хімії Житомирського державного університету імені Івана Франка згідно з тематикою та планами наукових досліджень Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, зокрема за держбюджетними темами: “Комплексні дослідження електронних явищ в матеріалах та структурах інфрачервоної фотоелектроніки” (2002-2006 рр., № держреєстрації 0102U001678), „Механізми впливу технології отримання і зовнішніх факторів на властивості напівпровідникових структур і функціональних елементів сенсорних систем на їх основі” (2003-2005 рр., № держреєстрації 0103U000364), „Створення електронної бази для інфрачервоної мікроелектроніки” (2005-2007 рр., № держреєстрації 0105U000997), “Фізичні і фізико-технологічні аспекти створення і характеристики напівпровідникових матеріалів і функціональних структур сучасної електроніки” (2007-2011 рр., № держреєстрації 0107U00225), одним з виконавців якої був автор дисертаційної роботи в рамках договору про науково-технічне та науково-педагогічне співробітництво Житомирського державного університету ім. Івана Франка та Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

Метою дисертаційної роботи є встановлення характеру фізико-хімічної взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з іодвмісними (I_2 – метанол, I_2 – ДМФА) та іодвиділяючими водними розчинами H_2O_2 – HI – органічна кислота, визначення концентраційних меж травильних композицій за характером їх дії на поверхню напівпровідника та швидкості розчинення вказаних матеріалів, розробка і оптимізація складів поліруючих травильних композицій і створення методик та режимів обробки напівпровідників розробленими травниками з метою отримання високоякісної поверхні кристалів.

Об'єкт дослідження – рідкофазне травлення напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ іодвмісними та іодвиділяючими травильними композиціями на основі гідроген пероксиду різної концентрації.

Предмет дослідження – взаємодія поверхні монокристалів CdTe і твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з розчинами I_2 – розчинник та H_2O_2 – HI – органічна кислота.

Досягнення поставленої мети відбувалося відповідними методами дослідження для розв'язання наступних **задач**:

– дослідити фізико-хімічні закономірності взаємодії монокристалів CdTe та твердих розчинів $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$, $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$, $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$, $Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te$ і $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ з іодвмісними розчинами I_2 – розчинник та іодвиділяючими розчинами H_2O_2 – HI – органічна кислота, використовуючи метод диску, що обертається;

– побудувати залежності „*склад розчину – швидкість травлення*” для CdTe та $Cd_{1-x}Mn_xTe$ із застосуванням методу математичного планування експерименту на симплексах (метод симплексних ґраток Шеффе) та визначити концентраційні межі поліруючих, селективних і неполіруючих травників в досліджуваних розчинах;

– визначити вплив гідродинамічних умов (швидкості обертання диску та температури) на якість полірованої поверхні та характер взаємодії розроблених травників з досліджуваними напівпровідниками за допомогою установки для ХДП, в якій реалізуються гідродинамічні умови диску, що обертається;

– дослідити стан поверхні досліджуваних напівпровідникових сполук після хімічної обробки іодвмісними та іодвиділяючими травильними композиціями методами металографічного та профілографічного аналізів;

– встановити потенціали саморозчинення електродів з CdTe та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в поліруючих травниках методом вимірювання електродних потенціалів і побудувати їх часові залежності;

– оптимізувати склади досліджуваних травильних композицій і розробити методики та режими для хімічної обробки (ХДП та ХМП) поверхонь CdTe і твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше досліджено швидкість і механізм розчинення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в іодвмісних I_2 – розчинник (CH_3OH , ДМФА та HI) та іодвиділяючих травильних композиціях H_2O_2 – HI – органічна кислота (оксалатна, тартратна, лактатна та цитратна кислота) з використанням 46- та 30-ти % H_2O_2 методом диску, що обертається. Побудовано поверхні однакових швидкостей травлення досліджуваних матеріалів і встановлено області поліруючих, селективних та неполіруючих розчинів.

2. Визначено вплив концентрацій іоду і окисника, а також природи розчинника на швидкості травлення і якість отриманої поверхні кристалів та оптимізовано склади травильних композицій і режими хімічного полірування CdTe і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

3. Вперше встановлено, що при підвищенні вмісту мангану в складі твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ збільшуються області поліруючих сумішей, а швидкість травлення незначно зростає.

4. Встановлено існування компенсаційної залежності в кінетиці хімічного розчинення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ іодвмісними та іодвиділяючими травильними композиціями на основі водних розчинів H_2O_2 – HI .

5. Побудовано залежності швидкостей ХМП від розведення базових поліруючих травників H_2O_2 – HI – органічна кислота в'язкими розчинниками, визначено вплив їх природи на поліруючі властивості та якість поверхні кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

6. За результатами експериментальних вимірювань електродних потенціалів процесів саморозчинення досліджуваних напівпровідників в поліруючих травильних композиціях та залежності їх від часу травлення

висловлено припущення про електрохімічні перетворення, що відбуваються при поліруванні кристалів.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Встановлено концентраційні інтервали іодвмісних (I_2 – розчинник) та іодвиділяючих (H_2O_2 – HI – органічна кислота) розчинів, які можуть бути використані для хімічного полірування CdTe і твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

2. Оптимізовано склади поліруючих розчинів з широким спектром швидкостей полірування, вперше для ХДП та ХМП $Cd_{1-x}Mn_xTe$ використано іодвмісні та іодвиділяючі травильні суміші на основі водних розчинів системи H_2O_2 – HI, що володіють низькими швидкостями та високою поліруючою здатністю.

3. Розроблено методики та режими ХДП і ХМП поверхонь монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ для виготовлення робочих елементів напівпровідникових приладів, які успішно використовуються в науково-дослідницькій практиці в наукових лабораторіях ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

Особистий внесок здобувача. Здобувач самостійно під безпосереднім керівництвом к.х.н. З.Ф. Томашик та к.х.н. О.С. Чернюка згідно з вказівками наукового керівника систематизував та проаналізував літературні дані з проблем хімічного травлення монокристалів CdTe і твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Ним проведено експериментальні дослідження, а саме: визначення концентраційних залежностей швидкостей травлення досліджуваних кристалів, встановлення кінетичних закономірностей процесів розчинення, розмежування концентраційних областей поліруючих, селективних та неполіруючих травників, вивчення стану поверхні, а також встановлення існування компенсаційної залежності в кінетиці хімічного розчинення $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Вимірювання електродних потенціалів саморозчинення електродів досліджуваних матеріалів в поліруючих травниках здійснено спільно з к.х.н.

В.І. Грицівим. Монокристали CdTe і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ для проведення досліджень вирощено на фізичному факультеті Чернівецького національного університету ім. Юрія Федьковича проф. І.М. Раренко. Мікроструктурні і профілографічні дослідження поверхні після хімічної обробки проведено спільно з проф. П. Моравцем та н.с. Г.М. Окрепкою в Інституті фізики при Карловому університеті (м. Прага). Постановка задач, планування експериментів, обговорення результатів досліджень, їх інтерпретація та формулювання висновків проведено спільно з к.х.н. З.Ф. Томашик та науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на наступних конференціях: 1) II Науково-технічна конференція з міжнародною участю “Матеріали електронної техніки та сучасні інформаційні технології” (METIT-2). Кременчук (Україна), 2006; 2) VII Всеукраїнська конференція студентів і аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. Київ (Україна), 2006; 3) XI наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2007”. Львів (Україна), 2007; 4) III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН – 3). Одеса (Україна), 2007; 5) III Міжнародна науково-практична конференція “Матеріали електронної техніки та сучасні інформаційні технології” (METIT-3). Кременчук (Україна), 2008; 6) 3-тя Міжнародна науково-технічна конференція “Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” (СЕМСТ-3). Одеса (Україна), 2008; 7) XVII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених. Львів (Україна), 2008; 8) XII Міжнародна наукова конференція “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” (МКФТТПН-XII). Івано-Франківськ (Україна), 2009; 9) XII Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2009”. Львів (Україна), 2009; 10) IV Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. Запоріжжя (Україна), 2009.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 6 статей у наукових журналах і 10 тезів доповідей у матеріалах наукових конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота викладена на 161 сторінці, складається з вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (117 найменувань), містить 80 рисунків та 7 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУК ТИПУ $A^{II}B^{VI}$ ТА $A^{III}B^V$ З ГАЛОГЕНВМІСНИМИ ТА ГАЛОГЕНВИДІЛЯЮЧИМИ ТРАВИЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Фізико-хімічні властивості твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$

При розчиненні $MnTe$ в $CdTe$ утворюються так звані магнітні тверді розчини $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [1]. Авторами [2] побудована T - x -фазова діаграма системи $CdTe-MnTe$. Визначено, що в системі утворюються тверді розчини на основі $CdTe$ з великою протяжністю (0-71,4 мол. % $MnTe$ при 1070 К). Твердий α - $MnTe$ розчиняє 0,3 мол. % $CdTe$ при цій же температурі.

Монокристали твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ можна отримувати методом Бріджмена з шихти, виготовленої з $MnTe$ і $CdTe$. Синтез зразків в системі $CdTe-MnTe$ проводять сплавленням при 1400 К протягом 24 год. Суміші $CdTe + MnTe$ розміщали в графітизовані кварцові ампули. Гомогенізуючий відпал проводили при 1270 К протягом 300 год. і при 1070 К впродовж 600 год. Фазовий склад зразків визначали методом рентгенофазового аналізу, який проводили в камері Гіньє FR-552 і на дифрактометрі ДРОН-4. Диференційний термічний аналіз проводили на приладах НТР-70 і ПРТ-1000М. Для мікроструктурного аналізу використовували мікроскоп МІІІ-4.

Вміст марганцю в твердих розчинах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ визначали методом атомно-адсорбційної спектроскопії, а поверхню кристалів вивчали методом оже-електронної спектроскопії, яка проводилась на спектрометрі JAMP-10.

Область твердих розчинів на основі $CdTe$ при 1070 К (фаза $Cd_{1-x}Mn_xTe$) поширюється від 0 до 71 мол. % $MnTe$. Зразки в області 71,5-99,6 мол. % є двофазними і містять два твердих розчини різного складу $Cd_{1-x}Mn_xTe$ і $Cd_yMn_{1-y}Te$ (рис 1.1) [3].

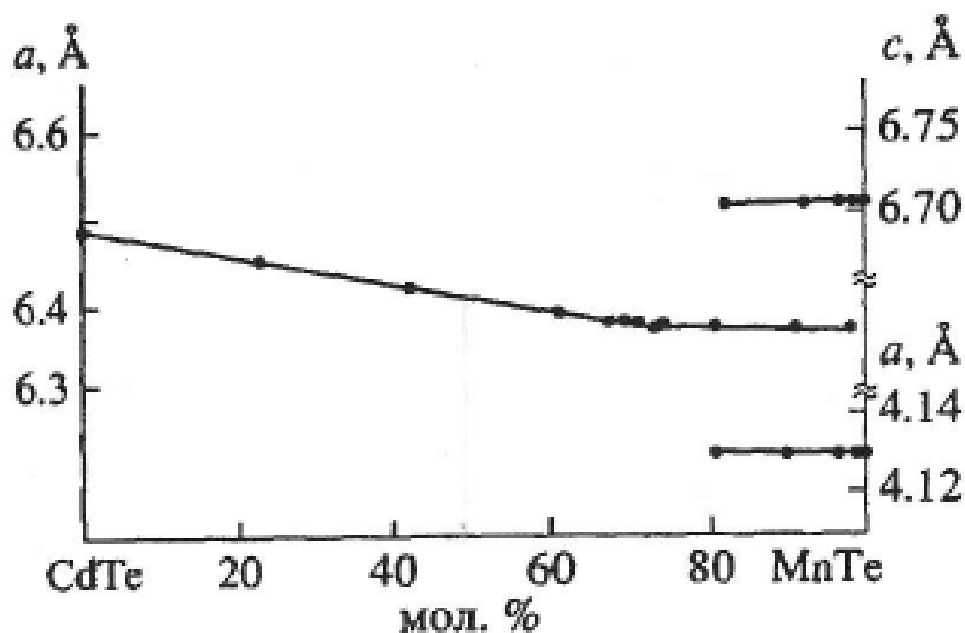


Рис. 1.1 Концентраційні залежності параметрів ґратки твердих розчинів системи CdTe–MnTe

Залежність параметру a для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (ґратка типу сфалериту) підпорядковується правилу Вегарда. Нижче 1228 К внаслідок β - α -поліморфного перетворення в області 0-75 мол. % MnTe відбувається кристалізація β -фази $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, яка закінчується по лінії ag (рис 1.2).

Відпал твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ дає можливість отримати зразки з певною концентрацією або електронів (відпал в парі Cd), або дірок (відпал в парі Te). Тип провідності при внесенні мангану змінюється з діркового (вихідний кристал) на електронний (відпалений кристал). При вмісті в кристалі 5 мол. % MnTe марганець рівномірно розподіляється в кристалічній ґратці твердого розчину [2].

Основними характеристиками детекторів рентгенівського і гамма випромінювання є ефективність збирання генеруючих носіїв і енергетична роздільна здатність приладу, які визначаються залишковими домішками і дефектами [4].

Встановлено, що значення ширини заборонної зони (E_g) для $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ становить 1,507 еВ. Питома провідність (ρ) пластин, вирізаних з центральних

частин зливків $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, не перевищує при кімнатній температурі $10^3\text{-}10^4$ Ом·см, а на краях зливку може бути ще меншою (аж до 10-100 Ом·см).

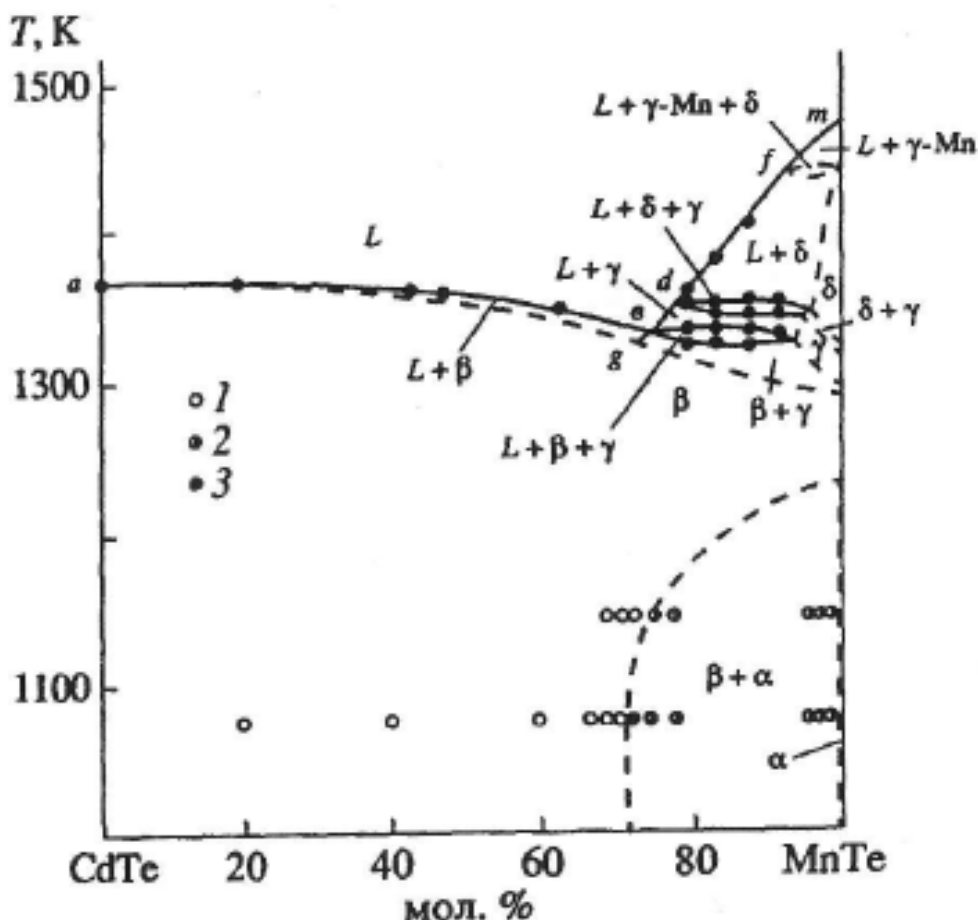


Рис. 1.2 T - x -фазова діаграма системи CdTe-MnTe : 1 – однофазні, 2 – двохфазні, 3 – дані кривих нагрівання відпалених зразків

Провідність досліджуваних монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ визначає акцепторна домішка з енергією іонізації 0,68 еВ, що компенсується донорами для різних зразків по різному.

Електропровідність спеціально нелегованих високоомних монокристалів p -типу визначається акцепторними домішками з енергією іонізації $E_i = 0,54, 0,64, 0,68$ або $0,72$ еВ, а відмінність провідності, що спостерігається, зумовлена різним ступенем їх компенсації донорами. Провідність, що близька до власної, найбільш просто досягається при компенсації акцепторів, рівні яких розташовані близько заборонної зони: $E_a = (E_g/2) \pm 0,1$ еВ.

Особливості будови і властивостей кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ досліджено в роботі [5]. Монокристали $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,55$) одержували з шихти, приготовленої з стехіометричних наважок вихідних компонентів, у вакуумі в склографітових контейнерах, які не взаємодіяли з Mn. Дослідження мікроструктури і мікротвердості одержаних кристалів проводили на підготовлених зразках різних кристалів з однаковим стехіометричним складом. Твердість, що визначається методом вдавлювання конуса або піраміди, не залежить від навантаження. Мікротвердість для твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при малих навантаженнях на індентор 5-20 г монотонно зростала із збільшенням навантаження, а в інтервалі 20-100 г практично не залежала від величини навантаження. Була вибрана оптимальна величина навантаження на індентор, яка складала 50 г, та проведені дослідження однорідності твердих розчинів по радіальному і осьовому розрізах злитків (рис 1.3).

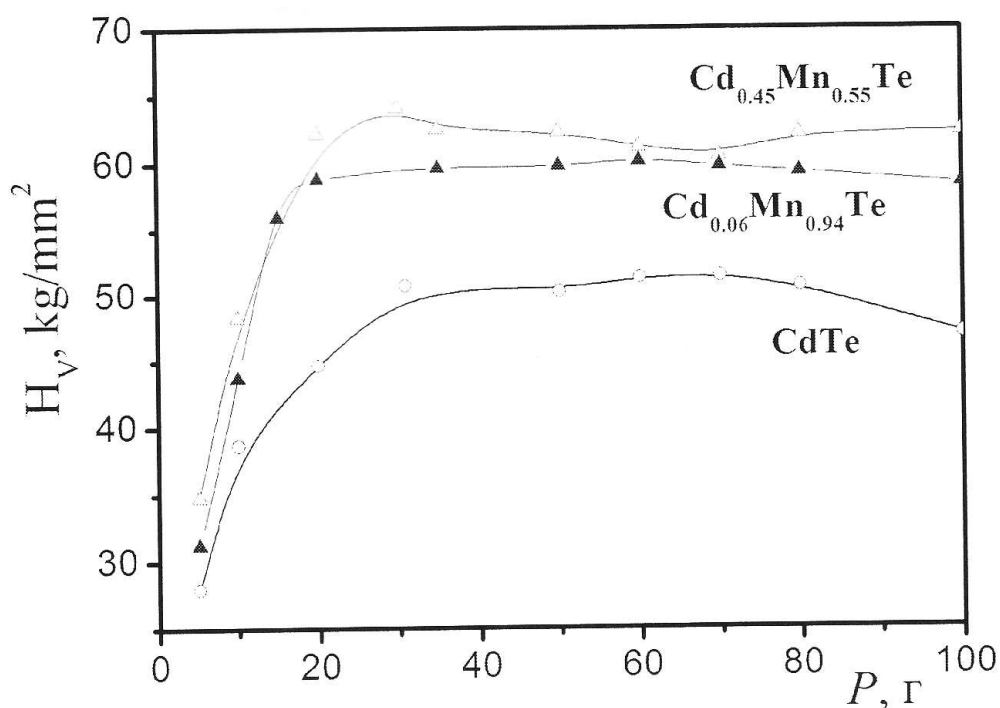


Рис. 1.3 Залежність мікротвердості CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ від навантаження на індентора

Встановлено, що при збільшенні вмісту мангану в твердих розчинах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ до $x_1 = 0,15$ мікротвердість лінійно зростає і досягає максимуму. Подальший ріст вмісту в сплавах легуючого компоненту в твердому розчині

призводить до незначного зниження мікротвердості в даній системі. Другий максимум спостерігається на ізотермі мікротвердості при $x_2 = 0,46$. (рис. 1.4).

Ріст мікротвердості твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в порівнянні з CdTe можна пояснити наступним чином. Атоми легуючого компоненту викликають локальні спотворення ґратки і, як наслідок, є джерелами внутрішніх напруг і деформацій. Основний механізм твердорозчинного зміцнення пов'язаний з пружною дією полів дислокацій і домішкових атомів. В результаті цього рухливість дислокацій знижується, а отже, зростають міцнісні характеристики – однією з яких є мікротвердість. [5]

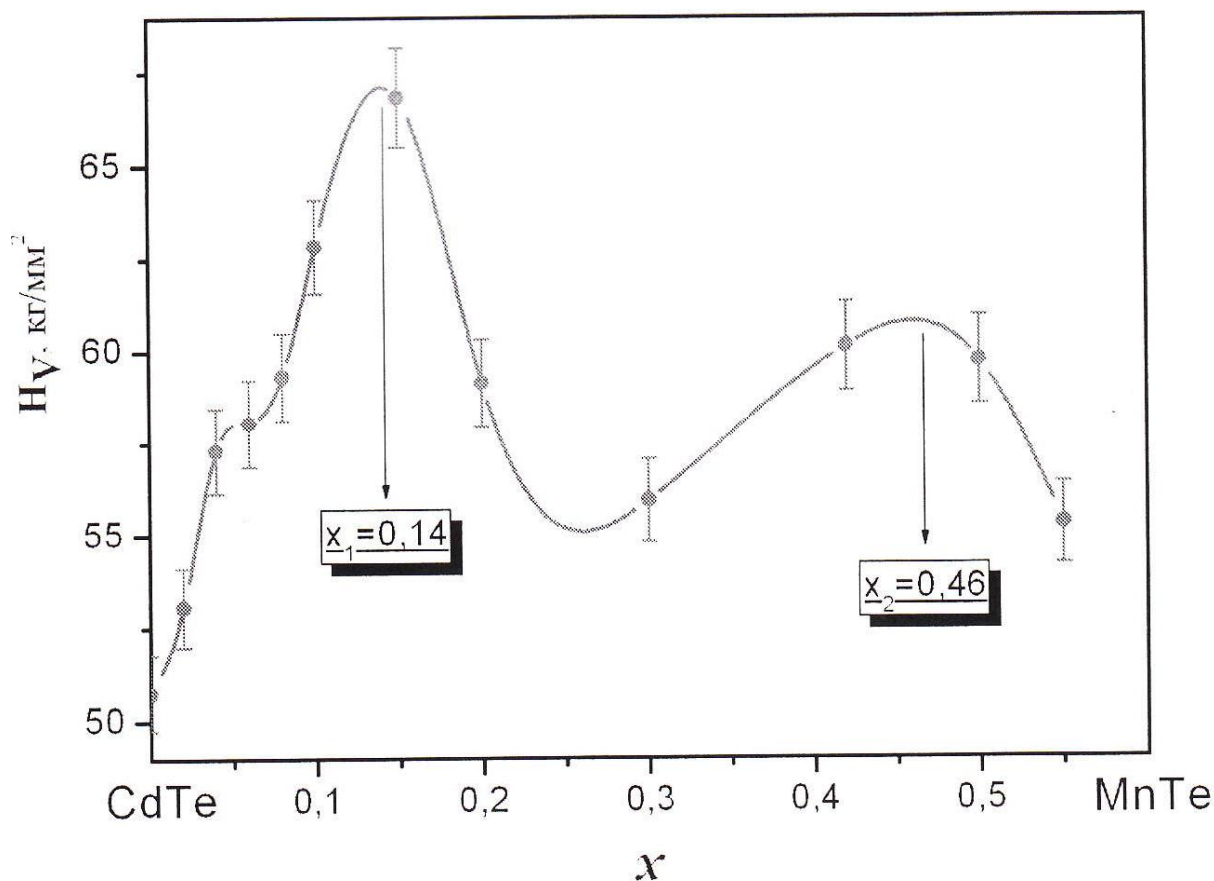


Рис. 1.4 Мікротвердість твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: x_1 – спінодальний розпад; x_2 – перерозподіл електронної густини внаслідок локальних деформацій

Автори [6, 7] визначали електродні потенціали процесу розчинення MnTe у водних розчинах з різним значенням pH середовища. В результаті досліджень було побудовано відповідну діаграму Пурбе (рис. 1.5). З діаграми видно, що

найбільш повно розчинення відбувається в кислому середовищі, оскільки під час такої взаємодії переважно утворюються розчинні у воді продукти взаємодії.

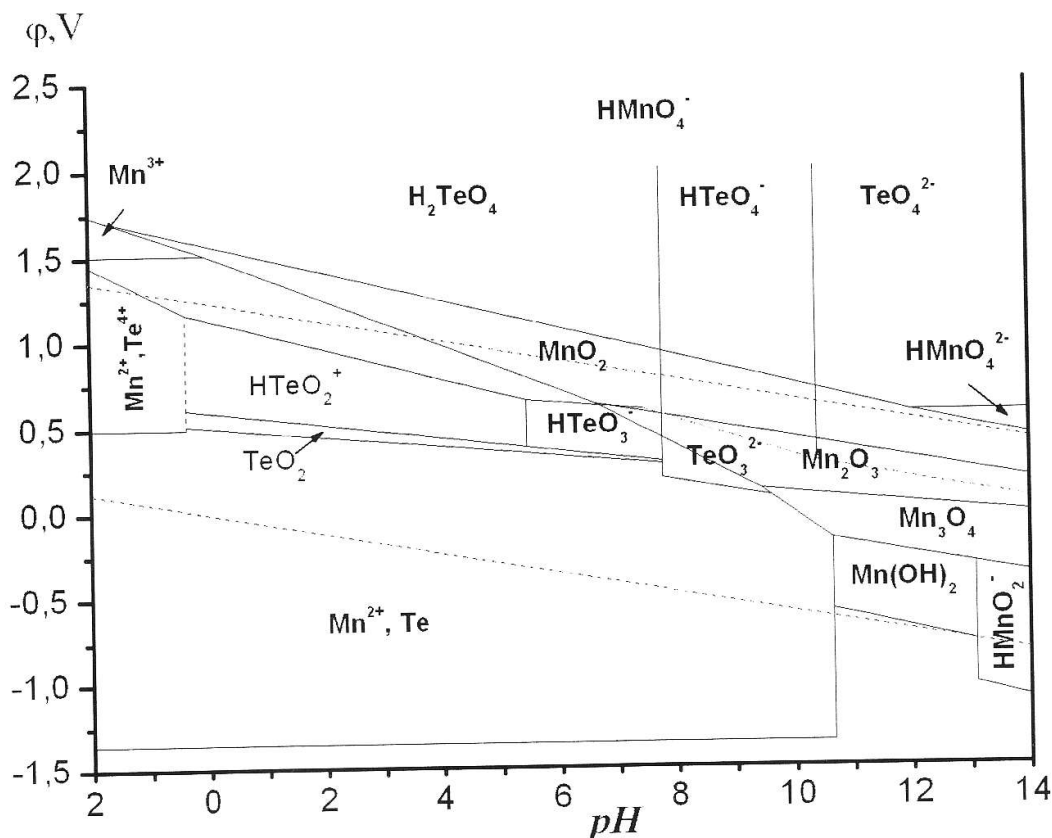


Рис. 1.5 Діаграма Пурбе системи MnTe–H₂O

1.2. Хімічна взаємодія сполук $A^{II}B^{VI}$ з галогенвмісними травниками

Оскільки серед напівпровідникових сполук важливе значення мають матеріали типу $A^{II}B^{VI}$, серед яких особлива увага приділяється кадмій телуриду та твердим розчинам на його основі, то хімічна взаємодія цих напівпровідникових матеріалів з травниками досліджується з метою одержання полірованої поверхні високої якості. Для цього часто використовують розчини галогенів або сполуки на їх основі, оскільки при травленні ними утворюються добре розчинні у воді продукти реакції. В даному параграфі проаналізовано і узагальнено літературні дані про хімічну взаємодію напівпровідникових сполук $A^{II}B^{VI}$ з галогенвмісними та галогенвиділяючими травильними розчинами.

Для хімічної обробки поверхні напівпровідників типу $A^{III}B^V$ і $A^{II}B^{VI}$ використовують елементарний іод як окисник в тих випадках, коли необхідно знімати з поверхні кристалу невелику кількість матеріалу (тонкий шар зі швидкістю декілька мікрон за хвилину).

Галогенвмісні травильні композиції використовуються для травлення різних напівпровідникових сполук як типу $A^{III}B^V$, так і $A^{II}B^{VI}$. В роботі [8] міститься інформація про використання бромвмісних розчинів для хімічного травлення сполук $A^{III}B^V$, і показано, що швидкість розчинення InP, InAs і GaAs лінійно зростає із збільшенням концентрації Br_2 в метанолі. Для локального розчинення GaAs та InP може бути використано розчин Br_2 в диметилформаміді [9]. Відповідно до даних [10] розчини Br_2 в HBr і чисту бромидну кислоту можна використовувати для розчинення InSb. Шляхом вимірювання потенціалів саморозчинення InSb в розчинах Br_2 в HBr авторами [11] встановлено його механізм.

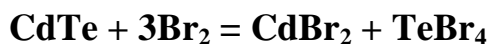
Бромметанольні суміші застосовують для полірування кристалів халькогенідів металів [12]. Встановлено, що при поліруванні травником із вмістом 0,5 об. % Br_2 в CH_3OH швидкість розчинення халькогенідів Be, Zn, Cd та антимоніду індію зростають в наступному порядку: $(0001)_{ZnO} < (0001)_{ZnS} < (0001)_{CdS} < (0001)_{CdSe} < (111)_{ZnTe} < (111)_{InSb}$. Найчастіше для обробки поверхні сполук на основі кадмій телуриду, зокрема $Cd_{1-x}Zn_xTe$, використовується система бром–метанол, яка, мабуть, є універсальною [13]. Поверхня CdTe після розчинення в бром–метанольному травнику за даними [14] збагачена кадмієм, а згідно [15] – телуром.

В роботі [16] проведено дослідження поверхні CdTe після її обробки 2%-ним розчином Br_2 в ДМФА з метою видалення поверхневого шару. При травленні в такому розчині на поверхні утворюється шар аморфного елементарного телуру у вигляді островців з товщиною приблизно 1,5 нм.

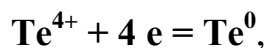
Авторами [17] розглянуто механізм травлення CdTe розчинами бром у бромидній кислоті. Для експериментальних досліджень використовували CdTe – блочний, синтезований сплавленням Cd і Te, а також бром і 40%-ну HBr.

Вимірювання електродних потенціалів проводили за допомогою універсального вольтметра В7-22А. Потенціал робочого електроду змінювався з часом і стабілізувався через 1 хв після занурення в розчин Br_2 в HBr . Причиною цього є відмінність фізичних і хімічних властивостей поверхні матеріалу, що розчиняється, порівняно з об'ємом [18]. Кількість CdTe , що вступив у взаємодію з Br_2 , визначали гравіметричним методом за зміною маси до і після взаємодії. За цими дослідженнями розчинення CdTe в бромовмісних травниках включає два споріднених механізми: розчинення з утворенням CdBr_2 і TeBr_4 і електрохімічне розчинення з виділенням елементарного телуру.

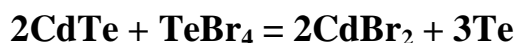
В роботі [17] показано, що повна взаємодія CdTe з Br_2 відбувається за рівнянням:



Механізм взаємодії носить змішаний характер. При травленні CdTe в розчинах $\text{Br}_2 + \text{HBr}$, телур заряджається позитивно і його стандартний електродний потенціал є додатний. Пластина кадмій телуриду оброблена 1 об. % Br_2 в HBr вкривається шаром телуру. При насиченні розчину іонами Te^{4+} з'являється ймовірність проходження процесу:



тобто включається електрохімічний механізм розчинення за рівнянням:



Але бромовмісні травники характеризується порівняно великою швидкістю травлення і містять високотоксичні компоненти [19-24]. Елементарний іод як окисний агент застосовується досить часто в тих випадках, коли необхідно сформувати травильні розчини з відносно низькими швидкостями розчинення [8, 25].

Авторами [26] досліджена кінетика розчинення GaAs в спиртових розчинах бромоводню і йоду. Для дослідження використовували зразки GaAs n -типу з орієнтацією поверхні (111)В. Встановлено, що швидкість розчинення галій арсеніду в розчинах бромоводню набагато більша, ніж в розчинах йоду. Зроблено

припущення, що реагуючими частинками є атоми іоду, які знаходяться в рівновазі з молекулами іоду: $I_2 \leftrightarrow 2I$.

В роботі [27] для визначення концентрації дислокацій на поверхні PbTe запропоновано травник, що містить 10 мл дистильованої води, 5 г NaOH і 0,2 г I_2 . З метою приготування цієї травильної композиції NaOH розчиняли у воді і до гарячого розчину додавали I_2 : при цьому утворювалась безбарвна суміш. Свіжоприготовлену поверхню PbTe *n*-типу обробляли цим розчином при 94-98°C протягом 5 хв. Після цього зразки промивали дистильованою водою і висушували фільтрувальним папером. В результаті травлення на площині сколу (100) формувалися дислокаційні ямки травлення розміром 5 мкм. Припускають, що активними компонентами травильної суміші, при взаємодії яких з поверхнею PbTe утворюються ямки травлення, є іони IO_3^- і OH^- .

В роботі [28] проведено дослідження взаємодії твердих розчинів $Zn_xCd_{1-x}Te$ з водними сумішами калій іодату та органічними кислотами. Кількісний аналіз складу поверхні виконували методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Одним із головних критеріїв було співвідношення концентрацій основних компонентів. Встановлено, що травлення в розчинах мінеральних кислот істотно збіднює поверхню кадмієм, а в лужних середовищах спостерігається слабо виражений поліруючий ефект. Автори запропонували розробляти поліруючі розчини з додаванням органічної кислоти, яка б сприяла розчиненню телуру за рахунок комплексоутворення. Як окиснювач використано KIO_3 , тому що електродний потенціал пари IO_3^-/I_2 (1,19 В) достатній для переведення іонів Te^{2-} в іони Te^{4+} . Крім того, продукт реакції (I_2) легко видаляється з поверхні кристалу. До розчину додавали лактатну або цитратну кислоти, які забезпечували рівень *pH* 1,25 і 1,1 відповідно. Кристали $Zn_xCd_{1-x}Te$ обробляли розчинами такого складу: розчин № 1 – (0,4 г KIO_3 + 10 мл 40 %-ної лактатної кислоти + 10 мл H_2O) і розчин №2 – (0,4 г KIO_3 + 1 г цитратної кислоти + 20 мл H_2O), а травлення проводили при 30°C. Встановлено, що при взаємодії поверхні кристалів $Zn_xCd_{1-x}Te$ з розчинами KIO_3 + лактатна (цитратна) кислота поверхнева стехіометрія кристалів порушується менше та слабше

змінюється швидкість поверхневої рекомбінації вільних носіїв заряду, ніж після травлення стандартним розчином Br_2 в метанолі.

В роботі [29] досліджена структура fotocутливих полікристалічних шарів CdS після двох різних обробок поверхневих шарів: а) обробка в безелектродному високочастотному розряді (БВР) в атмосфері кисню (травлення активним киснем) і б) хімічне травлення, яке здійснювалось в розплаві суміші (KI + цитратна кислота) в співвідношенні 1:1 при 119°C . Швидкість травлення CdS становила 1 мкм/с. В результаті проведених досліджень встановлено, що для правильного визначення питомої поверхні полікристалічних шарів CdS необхідно попередньо обробляти їх поверхні, при цьому хімічне травлення краще виявляє характерний для шару рельєф, ніж обробка в БВР.

Авторами роботи [30] досліджено взаємодію монокристалів твердих розчинів $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ (де $x = 0,1 \dots 0,15$) з водним розчином, що містив 0,2 мас.% I_2 і 4 мас.% NaI. Обробку поверхні проводили при 25°C . Елементарний склад поверхні визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Оброблена поверхня характеризувалась збідненням на кадмій по відношенню до стехіометрії ($[\text{Cd}]/[\text{Te}] = 0,36$).

Для виявлення дислокацій на поверхні кристалу твердого розчину $\text{Se}_{0,9}\text{Te}_{0,1}$, вирощеного з газової фази, використовували насичений розчин I_2 в метанолі [31], причому розчини іоду в метанолі використовують як для хімічного, так і для хіміко-механічного полірування (ХМП). В роботі [32] вирощені методом Чохральського кристали $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x = 0,1-0,125$), орієнтовані в напрямку [100], механічно шліфували порошком алюміній оксиду, а потім полірували хіміко-механічно з використанням іод-метанольного розчину.

Авторами [33] досліджена кінетика і механізм хімічної взаємодії монокристалічних зразків кадмій телуриду, орієнтованих в напрямках [111]А, [111]В, [110] та [100], з іодметанольними травильними розчинами. Встановлена вища реакційна здатність аніонної сторони поверхні (111) монокристалічного CdTe у порівнянні з його катіонною стороною. Із збільшенням концентрації іоду

в метанолі швидкість розчинення всіх досліджуваних зразків зростає в межах 0,4-3,8 мкм/хв. Всі розчини мають тенденцію до насичення, причому різниця між швидкостями розчинення поверхні CdTe різної орієнтації досить незначна. Найповільніше травиться площина (110), найшвидше – площина (100), а катіонна площина (111)А травиться трохи повільніше, ніж аніонна сторона (111)В. В концентрованих розчинах різниця між швидкостями розчинення різних граней стає менш помітною.

Розчини системи I_2 – CH_3OH наділені поліруючими властивостями лише в досить вузькому концентраційному інтервалі (8-14 мас. %). При менших концентраціях іоду в метанолі на поверхні зразків утворювався незначний осад, що свідчило про вірогідне лімітування швидкості травлення швидкістю розчинення та відведення продуктів окислення.

Крім того встановлено [34], що процес розчинення CdTe в травнику, що містить 4 г I_2 в 30 мл метанолу, проходить за дифузійним механізмом. Всі розчини, які досліджувалися, мають більшу стабільність у порівнянні з аналогічними бромовмісними розчинами. В роботі [25] досліджено характер розчинення кадмій телуриду і твердих розчинів $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$, $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ і $Cd_{0.22}Hg_{0.78}$ в іодметанольних травниках. Встановлено, що для хіміко-динамічного полірування доцільно використовувати 10-15% розчини I_2 в CH_3OH . Для дослідження використовували монокристалічні зразки, орієнтовані в площині [110], а також тверді розчини $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$, $Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te$ і $Cd_{0.22}Hg_{0.78}Te$. Спочатку спостерігали збільшення швидкості розчинення із збільшенням вмісту цинку в твердому розчині, а потім її зменшення. В деяких випадках швидкість розчинення твердого розчину, який містить 20 ат. % цинку, є меншою від швидкості розчинення кадмій телуриду. При обробці в 3%-ному розчині I_2 в CH_3OH на поверхні всіх досліджуваних матеріалів утворювався осад, що свідчить про лімітування швидкості травлення швидкістю розчинення продуктів їх окиснення. При досяганні вмісту іоду в розчині до 6 мас. %, поверхня вкривалася тонким оксидним шаром, а при використанні більш концентрованих (9-15 мас. % I_2 в CH_3OH) розчинів поверхня ставала

полірованою: розчинення в останньому випадку і лімітується дифузійними стадіями. Із збільшенням концентрації іоду в суміші швидкість розчинення збільшувалась від 4,5 до 14 мкм/хв, а поверхня напівпровідника ставала полірованою. Також відмічено, що якість полірування покращується із збільшенням концентрації іоду в складі травника, а зберігання розчинів на повітрі призводить до поступового зменшення швидкості розчинення всіх досліджуваних напівпровідників.

Авторами [35] досліджено кінетику і механізм процесів розчинення площин (111)В, (110) і (100) монокристалічних зразків телуриду кадмію, а також неорієнтованого CdTe в розчинах I_2 в диметилформаміді. Свіжо приготовлені травильні суміші витримували протягом 2 год. до повного розчинення кристалів іоду. Показано, що в розчинах, які містять менше 15 мас. % I_2 , кристалографічна орієнтація практично не впливає на швидкість травлення поверхні монокристалів CdTe. При подальшому збільшенні вмісту іоду в ДМФА аж до насиченого розчину найбільшою швидкістю розчинення характеризуються площина (111)В, а найменшою – площина (100). Для всіх досліджуваних зразків концентраційні залежності швидкості розчинення однотипні: швидкості розчинення різних площин збільшується від 0,8-1,3 до 9,9-15,3 мкм/хв. із збільшенням масової частки іоду в розчині. В розведених розчинах (при вмісті $I_2 = 2,5$ мас. % в ДМФА) швидкість травлення різних кристалографічних площин незначно зменшується в такій послідовності: (100) > (110) > (111) > неорієнтований зразок. При збільшенні концентрації окисника (при $[I_2] = 20-25$ мас. % в ДМФА) порядок зменшення швидкостей травлення різних площин є наступним: (111)В > (110) > неорієнтований зразок > (100). Показано, що швидкість розчинення кристалу кадмій телуриду залежить не лише від кристалографічної орієнтації його площин, але і від концентрації активного компонента травника.

Найбільш якісно процес полірування напівпровідникових зразків відбувається в травильній суміші, яка містить 15 мас. % I_2 ДМФА [35]. Процес

травлення вказаних площин в розчинах, що містять 5 г I_2 на 30 мл ДМФА, визначається швидкістю проходження дифузійних процесів.

В розчинах, які містять (3 г I_2 +30 мл ДМФА) та (6 г I_2 +30 мл ДМФА) полірування $CdTe$, $Zn_{0.04}Cd_{0.96}Te$, $Zn_{0.2}Cd_{0.8}Te$ і $Cd_{0.22}Hg_{0.78}Te$ відбувається за дифузійним механізмом. При збільшенні швидкості перемішування розчину уявна енергія активації процесу розчинення всіх напівпровідників зменшується і зберігається стехіометрія поверхневих шарів [36].

В роботі [37] як травник використано розчин іоду в іодидній кислоті для обробки твердих розчинів $Hg_xMn_{1-x}Te$ ($x = 0,7-0,9$). Травильні суміші, що містять 6-20 мас.% I_2 в НІ, характеризуються поліруючими властивостями з швидкістю полірування 0,8-3,6 мкм/хв та шорсткістю одержаної поверхні 0,5 мкм. При вмісті іоду в травнику менше 6 мас.% швидкість розчинення обмежується кінетикою хімічної реакції.

Для ХМП монокристалічних пластин $CdTe$, $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$, $Hg_{0.9}Mn_{0.1}Te$ в роботі [38] також використовували розчини іоду в іодидній кислоті з концентрацією 2-5 мас. % I_2 в НІ. Після травлення кристали промивали в 0,2-2,0 М розчині $Na_2S_2O_3$, який подавали на полірувальник одразу після ХМП протягом 3-8 хв. Швидкість полірування становила 20-30 мкм/хв, шорсткість полірованої поверхні – $R_z \leq 0,05$ мкм, а глибина порушеного шару – 1,1-1,4 мкм. Якщо концентрація іоду в розчині не перевищувала 2 мас. %, то швидкість травлення зменшувалась до 2-3 мкм/хв і погіршувалась якість поверхні кристалу. При зменшенні концентрації НІ менше 15 % різко зменшувалась швидкість травлення досліджуваних напівпровідників внаслідок недостатці іодвмісного компонента в розчині і, як наслідок, зменшення кількості елементарного іоду.

1.3. Травлення напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$ галогенвиділяючими травильними композиціями

Іодвиділяючі розчини формуються при дії різних окисників на іодидну кислоту або іодиди. Як окисник використовують солі (хромати, дихромати), кислоти-окисники (нітратна кислота) та інші (гідроген пероксид).

Авторами роботи [39] досліджено процеси розчинення CdTe в нітратній кислоті та встановлено склад поверхневих плівок, що утворюються під час травлення. Поверхню монокристалів CdTe *p*-типу досліджували на оже-спектрометрі 09ИОС-10-005. Профілі розподілу отримували стравлюванням шарів матеріалу пучком іонів Ar^+ з енергією 3 кеВ. Швидкість травлення іонним пучком визначали за швидкістю видалення плівки CdTe товщиною 1000 Å з підкладки антимоніду індію. Рідкофазне травлення проводили безпосередньо перед вимірами.

При розчиненні CdTe в чистій HNO_3 кадмій переходить в розчин у вигляді Cd^{2+} і $CdNO_3^+$, а серед окисполук телуру переважає утворення H_6TeO_6 . При недостатці окисника в близьких до поверхні розподілу областях телур окиснюється до малорозчинних сполук Te^{4+} ($CdTeO_3$). На CdTe утворюються три шари: продукти хімічної взаємодії, проміжний і оксидний. Товщина цих шарів залежить від співвідношення в складі травника інгредієнтів з окисними і комплексоутворюючими властивостями. Дефіцитний на більш активний компонент шар росте всередину кристалу, а шар продуктів реакції утворюється над межею розподілу “кристал, що розчиняється – травник”. Таким чином розчинення телуридів визначається розчинністю Te, що утворюється на поверхні.

Авторами [40] встановлено, що після обробки CdTe в 1M HNO_3 протягом 30 с поверхневий шар практично повністю складається з Te і TeO_2 . Швидкість розчинення CdTe в HNO_3 визначається швидкістю розчинення плівки, яка утворюється на поверхні Te, і при малих концентраціях HNO_3 (≤ 6 г-екв/л) залежить від концентрацій каталізаторів процесів розчинення Te в HNO_3 і

оксидів нітрогену [41]. При більш високих концентраціях HNO_3 (≥ 8.5 г-екв/л) швидкість процесу визначається швидкістю розчинення діоксиду телуру і телуритів кадмію.

Вивчення кінетики і механізму хімічної взаємодії CdTe з водним розчином HNO_3 проводилось в [42]. Встановлено, що при концентрації нітратної кислоти ≥ 8.9 г-екв/л лімітуючою стадією процесу розчинення кадмій телуриду є дифузія діоксиду телуру і, можливо, телуриту кадмію від поверхні кристалу. Підвищення температури розчинів понад 50°C і швидкості перемішування призводить до того, що процес починається обмежуватися швидкістю протікання поверхневої хімічної реакції з помітною енергією активації (75-80 кДж/моль). На поверхні утворюється плівка товщиною ≈ 1 мкм, яка складається з Te і TeO_2 , і, можливо, CdTeO_3 .

Травлення CdTe в нітратній кислоті досліджено і авторами [43]. Склад поверхневих шарів CdTe визначали на оже-спектрометрі C940 C-10-005 типу “Шейкер” з циліндричним аналізатором. Аналіз проводили у глибокому вакуумі (10^{-10} - 10^{-11} Па) при струмі через зразок $(2-8) \cdot 10^{-9}$ А. Результати обробляли за еталонними спектрами. Встановлено, що після обробки CdTe в 4М HNO_3 на поверхні кристалу співвідношення елементів Te/O = 1,9, що вказує на утворення суміші TeO_2 і Te. При обробці CdTe в 9М HNO_3 співвідношення Cd:Te:O в плівці дорівнює 2 : 3,6 : 1. В розчинах 5-7М HNO_3 співвідношення Te/O до глибини 10 нм змінюється мало і становить 1,7-1,8. Кадмій починає з’являтися на глибині 13 нм, причому чим більша концентрація нітратної кислоти, тим товстіше ділянка, де Cd не з’являється. При використанні 12,5М нітратної кислоти товщина шару складає понад 20 нм.

Крім нітратної кислоти для травлення кадмій телуриду використовуються і галогенідні кислоти. В роботі [44] оже-спектроскопічним методом встановлено, що обробка поверхні CdTe у водному розчині ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$) зменшує поверхневий вміст Cd, і глибина збідненого кадмієм шару досягає 2,5 нм.

Використання нітратної кислоти як сильного окиснювача збагачує поверхню, що обробляється, телуrom, оксидом телуру і телуратом кадмію [45, 46], а хлоридна кислота видаляє з поверхні різні оксиди.

В складі поверхневої плівки на CdTe, що був оброблений сумішшю (об. ч.): ($1 \text{ HNO}_3 + 17 \text{ HF}$), шар оксидів відсутній [47]. При контакті з травником з поверхневого шару кристалів “вимиваються” атоми більш активного компонента, а до утворених вакансій дифундують атоми цього ж компонента з приповерхневих шарів, причому таку дифузію можна розглядати як електроперенос.

Авторами [48] досліджено взаємодію CdTe з травильними розчинами $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Досліди проводили на високоомних монокристалічних зразках CdTe *p*-типу провідності, орієнтованих в напрямку (111). Травлення здійснювали в установці для ХДП. Паралельно вивчали кінетику розчинення Te та за допомогою програмного комплексу “Селектор” провели розрахунок рівноважного складу рідкої, газоподібної і твердих фаз в системі CdTe-($\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$). Переважання швидкості травлення CdTe в 1,8-2,0 рази в порівнянні зі швидкістю травлення Te в більшості травників, що містять HNO_3 , свідчить про те, що швидкість травлення CdTe визначається швидкістю розчинення поверхневої плівки Te.

Загальна швидкість травлення обумовлюється швидкістю видалення бульбашок газоподібних продуктів з поверхні кристалу, однак механізм гетерогенної хімічної реакції змінюється при зміні складу травника. В області розчинів, що збагачені на HNO_3 , швидкість протікання реакції визначається швидкістю розчинення плівки телуру, що утворюється при окисненні CdTe нітратною кислотою. У випадку розчинів з більшим вмістом HF лімітуючою стадією хімічної реакції є розчинення дифториду кадмію – основного продукту взаємодії HF з CdTe.

В роботі [49] у відтворюваних гідродинамічних умовах досліджували кінетику розчинення CdTe і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в розчинах системи $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Паралельно вивчали розчинення HgTe і полікристалічного Te. В області,

збагаченій HCl , відбувається переважно вимивання кадмію та ртуті з кристалічних решіток сполук. На поверхні кристалу утворюється плівка з елементарного Te , що її пасивує. Поверхневий шар CdTe товщиною 1 мкм містить лише 3 ат. % кадмію. Спостерігається вимивання іонів Cd^{2+} і Hg^{2+} з поверхні пластин та окислення Te^{2-} до Te^0 і Te^{4+} . Швидкість вимивання настільки велика, що розчинення пластин CdTe , HgTe і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ контролюється швидкістю розчинення плівки телуру практично в усьому вивченому інтервалі складів травників. Товщина порушеного шару при обробці в таких розчинах збільшується з ростом концентрації HCl і досягає кількох десятків атомних шарів.

Дослідженню характеру хімічного розчинення CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{0,72}\text{Zn}_{0,28}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,22}\text{Hg}_{0,78}\text{Te}$ і Te в розчинах системи HNO_3 (70 %) – HCl (34 %) – тартратна кислота (27 %) присвячена робота [50]. Максимальна швидкість травлення досліджуваних матеріалів спостерігається в області розчинів, збагачених хлоридною кислотою, а в розчинах, що збагачені тартратною кислотою, швидкість їх розчинення є мінімальною. Розчинення цих матеріалів відбувається за дифузійним механізмом.

У роботі [51] досліджено характер хімічного розчинення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в травильних композиціях HNO_3 – HCl – цитратна кислота. Використовували монокристалічні зразки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, що містять 2,5; 4 і 10 мол. % ZnTe , отримані звичайним методом Бріджмена, зі швидкістю витягування 2,3 мм/год і методом Бріджмена під високим тиском.

Встановлено, що при збільшенні вмісту ZnTe в твердому розчині швидкість розчинення лінійно збільшується. Розчинення $\text{Cd}_{0,97}\text{Zn}_{0,03}\text{Te}$ в розчинах відбувається за дифузійним механізмом. Підвищення вмісту цитратної кислоти в розчині призводить до зміни механізму розчинення і обмеження процесу змішаним механізмом.

Суміші нітратної та бромидної кислот часто використовуються для травлення сполук типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ та $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Так, у роботі [52] досліджували характер хімічного розчинення нелегованого та легованого оловом InAs в розчинах

системи (70%-на HNO_3 – 40%-на HBr – етиленгліколь). Показано, що легування призводить до істотного зниження швидкості розчинення. Максимальні швидкості розчинення спостерігаються в розчинах, збагачених бромидною кислотою. Легування арсеніду індію оловом зменшує також область поліруючих розчинів в системі HNO_3 – HBr – етиленгліколь.

У відтворюваних гідродинамічних режимах за допомогою диску, що обертається автори [53] досліджували кінетику розчинення Te , CdTe , HgTe і $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в розчинах системи HBr – HNO_3 – H_2O . Всі травники витримували протягом 15 хв після появи перших порцій броду. Виявлено, що швидкості розчинення CdTe і телуру збільшуються із збільшенням вмісту HNO_3 , причому швидкість розчинення телуру приблизно в 2 рази менша від швидкості розчинення CdTe . Розчинення CdTe у вказаних розчинах лімітується швидкістю розчинення телуру, що утворюється на його поверхні в результаті хімічної взаємодії. Збільшення концентрації броду по мірі віддалення від поверхневого шару в об'єм розчину веде до того, що телур, який переходить в розчин в межах поверхневого шару у вигляді TeO_4^{2-} , в об'ємі міститься у формі H_6TeO_6 , що є наслідком гідролізу іонів $[\text{TeBr}_6]^{2-}$. Серед продуктів, що утворюються на поверхні CdTe , присутній в основному телур.

В розчині з мольним співвідношенням $\text{HNO}_3/\text{HBr} = 20$ вже при розчиненні $1,2 \cdot 10^{-2}$ моля $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в 1 л травника випадає осад HgBr_2 , який у водних розчинах гідролізує з утворенням HgO , що призводить до пасивації поверхні кристалу. Чим менше в травильному розчині міститься HNO_3 , тим меншою є товщина плівки, що пасивує, і тим вищою розчинність кристалів. Встановлено, що швидкість розчинення CdTe в нітратних розчинах бромидної кислоти визначається швидкістю розчинення телуру, що утворюється на його поверхні. На розчинення ртутьвмісних напівпровідників в досліджуваних травниках впливає, головним чином, ртуть, а не телур.

Процеси хімічного розчинення CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ і Te в розчинах системи HNO_3 – HBr – винна кислота досліджено в роботі [54]. Швидкість травлення CdTe змінюється в межах від 3 до 180 мкм/хв, причому в розчинах,

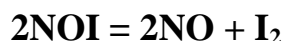
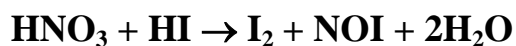
збагачених нітратною кислотою, він розчиняються найшвидше. При введенні 4 мол. % ZnTe максимальна швидкість травлення зменшується до 160 мкм/хв, а швидкість полірування – до 36 мкм/хв. В той же час швидкість розчинення $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$ значно зменшується і не перевищує 40 мкм/хв, а полірування відбувається зі швидкістю 2-35 мкм/хв, що, ймовірно, пов'язано зі значним впливом ртуті.

Авторами [55] досліджено хімічну взаємодію CdTe з розчинами системи $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ –тартратна кислота при 296 К та швидкості обертання диску 86 хв^{-1} . Встановлено, що для травильних розчинів даної системи характерною є порівняно велика швидкість розчинення (10-178 мкм/хв.) CdTe, причому процес травлення обмежується дифузійними стадіями.

Для обробки поверхні HgTe в [56] запропоновано використовувати розчин, що містить 70-85 об. % HNO_3 та 15-30 об. % HI. Суміш готують приливаючи по краплинах HNO_3 до HI при постійному перемішуванні, після чого розчин витримують на світлі протягом 1,5-2 год. Хімічне полірування проводили свіжоприготовленими розчинами в установці ХДП.

Дослідження хімічного розчинення Te і телурвмісних напівпровідників в розчинах системи $\text{HI--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ проведено авторами робіт [57, 58] у відтворюваних гідродинамічних режимах з використанням диску, що обертається. Поверхні однакових швидкостей травлення будували з використанням математичного планування експерименту на симплексах.

При окисненні HI нітратною кислотою виділяється іод і нітрозил іодид:

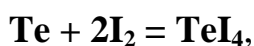


Пластини монокристалів попередньо шліфували на абразивних порошках, поступово зменшуючи діаметр зерна абразиву від 50 до 3 мкм, а потім полірували на алмазних пастах [58]. Перед травленням з поверхні пластин видаляли шар товщиною 50-80 мкм. Розчини при мольному співвідношенні $\text{HNO}_3/\text{HI} < 1$ представляють собою по суті розчини іоду в HI. Чим більше співвідношення HNO_3/HI , тим швидше виділяється і кристалізується іод,

утворюючи двофазні суміші. При розчиненні CdTe першим з розчину кристалізується CdI₂, а потім починається осадження Te, а при розчиненні HgTe спочатку кристалізується HgI₂.

За даними [59] розчини системи HNO₃–HI при HNO₃/HI >1 стають двофазними – кристалізується надлишковий іод. Методом рентгенівського електронно-зондового мікроаналізу визначали елементарний склад поверхневої плівки товщиною 1 мкм на CdTe, яка утворюється після травлення в 0,6 М розчині I₂ в HI упродовж 8 хв. Встановлено, що плівка на (97,1 ± 1,4) мас. % складається з елементів з зарядом ядра понад 11, з них Cd – (46.5 ± 0.8), а Te – (50.6 ± 0.9) мас. %. Співвідношення Te/Cd = 0,96, що в межах помилки дослідів відповідає стехіометричному співвідношенню. За допомогою оже-електронної спектроскопії вивчали профілі розподілу Te і Cd в приповерхневому шарі. Встановлено ідентичність механізмів розчинення CdTe в розчинах I₂ в HI незалежно від способу їх приготування.

Як і у випадку розчинів системи HNO₃–HBr [55], кінетика процесу буде визначатися проходженням стадій окислення Te.



В системі HNO₃–HI розчини, збагачені нітратною кислотою, не використовують для обробки CdTe, а збагачені іодидною кислотою схожі за складом з розчинами системи I₂–HI.

Авторами [60] досліджено кінетику і механізм розчинення CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te (x = 0,04) в іодвиділяючих композиціях HNO₃–HI–тарtratна кислота. Встановлено, що обидва напівпровідники розчиняються за однотипним механізмом, що визначається, очевидно, характером розчинення аніонної підґратки телуру. Швидкість розчинення у цих травниках не перевищує 15 мкм/хв і лімітується дифузійними стадіями.

В роботі [28] вивчено хімічну взаємодію CdTe та твердих розчинів Zn_xCd_{1-x}Te з розчинами системи HNO₃–HI–тарtratна кислота при 23°C і швидкості обертання диску 86 хв⁻¹. Показано, що при зміні складу травильних композицій змінюються концентраційні межі поліруючих розчинів, швидкість

розчинення матеріалу та якість полірованої поверхні. Встановлено, що процес розчинення вказаних матеріалів в травильних сумішах $\text{HNO}_3\text{--HI--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ відбувається за дифузійним механізмом з низькими швидкостями, які є необхідні для травлення епітаксійних плівок.

В роботі [43] проведено узагальнення даних про використання розчинів систем $\text{HNO}_3\text{--HNaI}$ для травлення кадмій телуриду. При обробці CdTe в HNO_3 встановлено утворення суміші $\text{TeO}_2 + \text{Te}$. За результатами фізико-хімічного моделювання кадмій присутній лише в поверхневих шарах плівки і практично відсутній в глибших шарах. В збагачених нітратною кислотою розчинах ($\text{HNO}_3/\text{HF} = 10$) розподіл Cd і Te майже не відрізняється від розчинення CdTe в чистій HNO_3 , але загальна товщина плівки зменшується до 15-20 нм. В сумішах системи $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$, в розчинів, збагачених на HCl , швидкість розчинення визначається швидкістю окиснення Te . Товщина збідненої на кадмій області збільшується із збільшенням нітратної кислоти в розчині і зростанням часу обробки зразка. В системі $\text{HNO}_3\text{--HBr}$ у всіх випадках поверхня збагачується телуrom. В поверхневому шарі присутні розчинні у воді сполуки кадмію.

На основі отриманих даних з урахуванням даних робіт [58, 61] зроблено висновок про багатошарову структуру поверхневих шарів монокристалу після травлення. Шар товщиною не більше 2-3 нм отримується при взаємодії травника з поверхневою плівкою кристалу. Вона складається із сполук з малою розчинністю (CdTeO_3 , CdTe_2O_5) або порівняно добре розчинних солей, що забезпечує ізотропність розчинення і згладжування нерівностей (CdBr_2 , CdI_2), що досить часто зустрічається при обробці поліруючими травниками [62].

Шар продуктів окиснення утворюється в тих випадках, коли швидкість розчинення лімітується стадіями хімічного перетворення шару утворених на поверхні продуктів. При розчиненні телуридів в кислотних розчинах цей шар складається з TeO_2 , хоча окиснення телуру проходить не в досить повній мірі. Спостерігається монотонне збільшення товщини плівки у зв'язку з зменшенням хімічної активності галогенів з ростом атомної маси і радіусу іона Hal^- . Така закономірність не спостерігається при переході від F до Cl . Товщина

поверхневих плівок на зразках CdTe, що оброблені в травниках із співвідношенням $\text{HNO}_3/\text{HNaI} = 0,2$, складає 30, 100, 12 і 6 нм для суміші HNO_3 з HF, HCl, HBr і HI відповідно [43].

Крім вищевказаних галогенвиділяючих розчинів на основі HNO_3 , є відомості і про іодвиділяючі травильні композиції на основі інших окисників. Гідроген пероксид має найбільший окиснювально-відновний потенціал серед окисників, що використовуються в складі травників [63], його часто використовують як окисник бромидної кислоти в бромвиділяючих та іодидної кислоти в іодвиділяючих травильних композиціях.

В літературі зустрічаються відомості про використання розчинів системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ при травленні напівпровідникових сполук $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Автори [64] досліджували характер і кінетику процесу розчинення InAs, InSb, GaAs і InAs(Sn) в розчинах $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$. Встановлено, що швидкість розчинення InSb поступово зменшується із збільшенням вмісту в розчині H_2O_2 . У випадку InAs залежності швидкості розчинення різні для легованого і нелегованого зразків: для легованого вона є в 1,5 рази меншою, ніж для нелегованого. Встановлено, що кінетика і механізм розчинення CdTe в розчинах $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$, збагачених HBr або H_2O_2 , суттєво відрізняються від використання сумішей системи $\text{HNO}_3\text{--HBr--H}_2\text{O}$ [53].

В роботі [65] досліджено характер хімічного травлення нелегованого та легованого CdTe і твердих розчинів $\text{Cd}_{0,2}\text{Hg}_{0,8}\text{Te}$, $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ та $\text{Zn}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{Te}$ бромвиділяючими розчинами $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--ЕГ}$.

Концентраційна залежність швидкості розчинення досліджуваних зразків у травильних сумішах системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ проходить через максимум при об'ємному співвідношенні компонентів $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HBr} = 1 : 9$ [66]. Поверхня має кращу якість, якщо її обробляти розчинами, що містять 2-10 об.% H_2O_2 та 90-98 об.% HBr.

Під час утворення твердих розчинів, у складі яких є CdTe, швидкість хімічного травлення їхньої поверхні збільшується у порівнянні із швидкістю розчинення кадмій телуриду. Збільшення вмісту цинку в складі твердого

розчину призводить до збільшення швидкості хімічного травлення на 2-4 мкм/хв. Характер розчинення визначається швидкістю розчинення телурової підгратки. Спостерігається збільшення швидкості хімічного травлення CdTe з підвищенням температури, проте головні закономірності процесу розчинення зберігаються. Процес розчинення всіх досліджуваних в [67] напівпровідникових матеріалів лімітований дифузійними процесами.

Авторами [68] розроблено одно- і двостадійні способи хімічної обробки поверхні монокристалів нелегованого CdTe (100) і твердих розчинів $\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,96}\text{Te}$ і $\text{Zn}_{0,2}\text{Cd}_{0,8}\text{Te}$, що складаються з послідовних операцій хіміко-механічного та хіміко-динамічного полірування травильними сумішами H_2O_2 –HBr–етиленгліколь та H_2O_2 –HBr–лактатна кислота. Поліруючі властивості цих травників стабільні в часі, мають контрольовані швидкості розчинення 0,3-22,5 мкм/хв, а шорсткість обробленої ними поверхні знаходиться в межах $8 \text{ нм} < R_z < 50 \text{ нм}$. На поверхні Також зафіксовано наявність неперіодичних нанорозмірних голчастих утворень із розмірами 20-80 нм.

В роботі [69] вивчена кінетика і механізм розчинення нелегованого і легovanого CdTe в бромвиділяючих розчинах на основі водних розчинів H_2O_2 –HBr–лактатна кислота. Для дослідження використовували нелеговані і легovanі Ga ($1,29 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), Ge ($2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), Sb ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), Sn ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) і As+Cl ($2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) монокристалічні пластини CdTe, вирощені методом Бріджмена. Максимальна швидкість розчинення спостерігається при вмісті 10 об. % H_2O_2 в HBr, а мінімальна в розчинах збагачених лактатною кислотою.

Автори роботи [70] використовували ті ж напівпровідникові матеріали, що і в попередній [69]. Травлення проводили в розчинах системи H_2O_2 –HBr–тарtratна кислота. Швидкість розчинення зразків знаходилася в межах 1,5-19 мкм/хв, причому мінімальні швидкості розчинення спостерігаються при травленні розчинами, збагаченими тарtratною кислотою, а максимальні – сумішами, що містять найбільшу кількість H_2O_2 . Механізм розчинення є однотипним і процес розчинення як нелегованого, так і легovanого CdTe лімітується процесом переходу в розчин телурової підгратки.

При використанні травника складу (об.%): $6 \text{ H}_2\text{O}_2 + 54 \text{ HBr} + 40 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ легування кадмій телуриду домішкам Ge та Sb прискорює швидкість хімічного полірування, а домішками Sn та (As + Cl) – сповільнює, в той же час при легуванні Ga швидкість не змінюється. В травильному розчині, що містить (об. %): $8 \text{ H}_2\text{O}_2 + 52 \text{ HBr} + 40 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ швидкість травлення монокристалів CdTe(Ga), CdTe(Sb), CdTe(As + Cl) є більшою, ніж нелегованого CdTe, а при легуванні його домішками Ge та Sn – меншою. Встановлено, що процес розчинення монокристалічних пластин нелегованого та легovanого домішками в бромвиділяючих сумішах системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ лімітується дифузійними стадіями.

В роботі [71] досліджено механізм і кінетику фізико-хімічної взаємодії CdTe і CdTe (Ge) з розчинами $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ –цитратна (тарtratна) кислота. Встановлено, що швидкість хімічного полірування легovanого германієм кадмій телуриду складає 8,5-23 мкм/хв, а при більших швидкостях розчинення на полірований поверхні з'являються ямки травлення. В розчинах складу (об. %): $10 \text{ H}_2\text{O}_2 + 77,5 \text{ HI} + 12,5 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ процес розчинення носить дифузійний характер, а уявні енергії активації розчинення CdTe и CdTe (Ge) складають відповідно 19,0 и 17,4 кДж/моль. Легування германієм незначно підвищує швидкість розчинення CdTe і розміри області поліруючих розчинів та зменшує уявну енергію активації.

Характер розчинення нелегованого і легovanого германієм CdTe у водних розчинах 35 %-на H_2O_2 – 55 %-на HI – [40 % (80%)-на] лактатна кислота досліджено в [72]. В результаті проведення експериментів побудовано концентраційні залежності швидкості розчинення CdTe і CdTe(Ge) в розчинах $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ при 19°C і швидкості обертання диску 86 хв^{-1} . Встановлено, що залежності мають однотипний характер: швидкість розчинення збільшується від 10 до 23 мкм/хв із збільшенням концентрації H_2O_2 в суміші, причому швидкість розчинення CdTe(Ge) у всіх досліджуваних розчинах дещо перевищує швидкість розчинення CdTe. Швидкість розчинення нелегованого і легovanого германієм CdTe зменшується при збільшенні вмісту лактатної кислоти в складі

травильних композицій. Незначне зменшення швидкості розчинення спостерігається також при використанні більш концентрованої лактатної кислоти. Травники, збагачені одночасно і HI, і лактатною кислотою, є неpolіруючими. Збільшення концентрації лактатної кислоти вдвічі призводить до невеликого розширення області неpolіруючих розчинів. Для polіруючих розчинів визначено, що лімітування розчинення відбувається за дифузійними стадіями. Уявна енергія активації процесу розчинення CdTe незначно збільшується при його легуванні германієм, що свідчить про зміцнення кристалічної ґратки в процесі легування. Спостерігається прояв компенсаційної залежності, в результаті якої швидкість розчинення може збільшуватись при збільшенні уявної енергії активації [73-75].

Дослідження кінетики і механізму розчинення CdTe і твердих розчинів на його основі в розчинах системи H_2O_2 –HI проводили в роботі [76]. Для дослідження використовували зразки CdTe орієнтовані в площині (100), а також тверді розчини $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,22}\text{Hg}_{0,78}\text{Te}$. Було досліджено розчини H_2O_2 –HI з вмістом (3-15) об.% H_2O_2 , оскільки при більшому вмісті гідроген пероксиду в розчині виділяється велика кількість іоду і суміш стає двохфазною. Виявлено, що швидкість розчинення напівпровідників зростає при збільшенні в розчині вмісту гідроген пероксиду, причому всі залежності мають тенденцію до насичення. Швидкість розчинення твердого розчину $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ збільшується практично у всіх досліджуваних травниках. Автори [76] пояснюють це тим, що невеликий вміст цинку в складі твердого розчину призводить до розупорядкованості кристалічної ґратки, яка викликає незначне підвищення швидкості розчинення. Збільшення в твердому розчині атомної долі цинку до 20 % призводить до стабілізації твердого розчину, і тому швидкість його розчинення у досліджуваних сумішах зменшується. В розчинах з низьким і високим вмістом H_2O_2 спостерігається тенденція до збільшення швидкості розчинення матеріалу при заміні частини атомів кадмію на ртуть для твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$.

Авторами роботи [77] досліджено поверхневі плівки, що формуються на поверхні CdTe і твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ при їх обробці травниками на основі H_2O_2 . Встановлено, що оксид, який формується на поверхні CdTe, є не механічною сумішшю CdO і TeO_2 , а хімічною сполукою CdTeO_3 або CdTe_2O_5 .

В роботі [78] авторами було досліджено температурні залежності швидкості розчинення легованого германієм і нелегованого кадмій телуриду та твердих розчинів $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,22}\text{Hg}_{0,78}\text{Te}$ як в розчинах електролітів (H_2O_2 –HI–розчинник), так і в розчинах неелектролітів (I_2 –метанол, I_2 –диметилформамід). При цьому, як розчинник використовували оксалатну, тартратну, цитратну та 40 і 80 %-ну лактатну кислоту. Виявлено, що уявна енергія активації E_a та передекспоненційний множник C_E , розраховані з використанням логарифмічної залежності $\ln v - f(1/T)$, змінювались в досить широких межах (E_a в інтервалі від 5,9 до 27,5 кДж/моль, а $\ln C_E$ – від 5,1 до 13,6). Встановлено, що для всіх отриманих значень спостерігається лінійна залежність логарифму передекспоненційного множника від уявної енергії активації. Для іодвмісних розчинів ця залежність описується рівнянням [78]:

$$\ln C_E = (2.137 \pm 0.266) + (0.377 \pm 0.016)E_a$$

а для іодвиділяючих розчинів (електролітів):

$$\ln C_E = (2.557 \pm 0.113) + (0.420 \pm 0.007)E_a$$

Таку поведінку автори пояснюють тим, що при використанні розчинів неелектролітів для хімічного травлення напівпровідників необхідно затратити деяку кількість енергії для утворення іонів, які далі приймають участь в процесі хімічного травлення. Тому при одному й тому ж значенні $\ln C_E$ уявна енергія активації буде більшою у випадку розчинів неелектролітів, ніж у випадку розчинів електролітів.

Висновки з літературного огляду

Проаналізувавши літературні данні можна зробити висновок, що для хімічного травлення напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ та $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ досить

часто використовуються галогенвмісні та галогенвиділяючі розчини. Травильні суміші на основі фтору, хлору і броду володіють поліруючими властивостями по відношенню до сполук $A^{II}B^{VI}$, але мають високі швидкості розчинення, тому їх використання ускладнює контроль за швидкостями зняття поверхні кристалу. Крім цього травильні композиції, що містять фтор, хлор і бром є токсичними. Розчини, що містять іод володіють порівняно низькими швидкостями травлення і є порівняно безпечними. Крім іодвмісних розчинів можна застосовувати іодвиділяючі, які можуть містити в своєму складі атомарний іод.

В літературі зустрічаються відомості про використання як іодвмісних так і іодвиділяючих травників, але такі композиції не знаходять достатньо широкого використання. Попередні дослідження підтвердили перспективність таких травників для обробки кадмій телуриду. Найчастіше для хімічної обробки використовуються розчини іоду в органічних розчинниках. Також є деякі дані про використання іодвиділяючих травників, де як окисник використовується нітратна кислота або гідроген пероксид, але таких відомостей дуже мало. Що ж стосується твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$, то в літературі майже відсутні комплексні роботи, присвячені питанням хімічної обробки цих напівпровідників. В той же час ведуться роботи по вивченню структури кристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ і можливості їх широкого використання в напівпровідниковій техніці як магнітних напівпровідників.

Аналіз існуючих літературних даних показує, що майже відсутні систематичні дослідження фізико-хімічних закономірностей травлення напівпровідникових сполук типу $A^{II}B^{VI}$, зокрема $CdTe$ та твердих розчинів на його основі іодвмісними та іодвиділяючими сумішами, а також режими хімічної обробки поверхні монокристалічних та плівкових зразків напівпровідникових сполук. Тому нами була визначена основне завдання даного дисертаційного дослідження – встановлення фізико-хімічних закономірностей взаємодії монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з іодвмісними (I_2 в метанолі та в ДМФА) та іодвиділяючими травильними композиціями на основі водних розчинів системи H_2O_2 –HI з метою створення нових травників з низькими

швидкостями травлення та розробки режимів отримання полірованої поверхні вказаних твердих розчинів з метою виготовлення робочих елементів напівпровідникових приладів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Обробка поверхні напівпровідникових матеріалів перед хімічним травленням

Для виготовлення інтегральних мікросхем та напівпровідникових приладів використовують два основних методи – напівпровідниковий та плівковий. Перший метод полягає у локальній обробці мікроділянок напівпровідникових кристалів та наданні їм властивостей, які характерні для окремих елементів і їх сполук (напівпровідникові інтегральні мікросхеми). Другий – у пошаровому нанесенні тонких плівок різних матеріалів на основу (підкладку) та формуванні на них схем елементів (плівкові інтегральні мікросхеми).

Важливе значення при формуванні інтегральних мікросхем цими двома методами має якість обробки поверхні напівпровідникових пластин та підкладок, на які в подальшому наносяться елементи гібридних та плівкових інтегральних мікросхем, міжелементних або міжкомпонентних сполук, контактних ділянок. Тому за технологічними вимогами напівпровідникові матеріали, що використовуються при виготовленні інтегральних мікросхем, повинні бути досконалими за атомною будовою і мати високу точність геометричних параметрів, в зв'язку з чим актуальними стають дослідження різноманітних методів фінішної обробки монокристалічних пластин та плівок. Обробка цих матеріалів включає декілька стадій: орієнтація монокристалу, розрізування зразка на окремі пластини; шліфування їх вільним або зв'язаним абразивом; полірування пластин алмазними пастами; хіміко-механічне полірування (ХМП) пластин абразивними або без абразивними композиціями; очистка і відмивка поверхні підкладок від забруднень; хіміко-динамічне полірування (ХДП) підкладок в різних середовищах; фінішна очистка підкладок від залишків травника та інших забруднень [79].

Після різки, шліфування, механічного та хіміко-механічного полірування підкладок застосовується міжопераційна очистка для видалення з поверхні забруднень після різки. Спочатку видаляються фізичні або механічні забруднення (порошки, частинки абразивних і металічних матеріалів, волокон та кусочків напівпровідника, що відкришився). Знежиренням в органічних розчинниках остаточно видаляються органічні забруднення з поверхні (змазки, клеї, рештки суспензій, відбитки пальців).

Напівпровідникові матеріали, як правило, пружні, тобто проявляють властивості з відносно малою пластичною складовою. Тому їх механічна обробка в більшості випадків супроводжується крихким руйнуванням. В результаті одночасної дії на поверхню напівпровідника великої кількості зерен абразиву в приповерхневих шарах утворюється густа сітка тріщин з приблизно однаковою глибиною, які можуть перетинатися між собою. Суміжні тріщини обмежують невеликі об'єми напівпровідникового матеріалу, які досить легко відколюються під дією дотичних навантажень з боку абразивних зерен. Процес абразивної обробки напівпровідника зводиться, фактично, до виколювання ослаблених часток матеріалу. Такий характер носить обробка зв'язаним і вільним абразивом, коли використовують порошки з розміром зерен понад декілька мікрометрів, тобто при різці і шліфуванні [80].

В даній роботі монокристали твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ та CdTe розрізали за допомогою струнної різки з алмазним напиленням, причому струна змочувалась дистильованою водою. Для дослідження використовували підкладки з площею не менше 25 мм^2 , а товщина зразка становила 1-2 мм. Для шліфування готували суміші з абразивних порошків марок M10-M2 у вигляді водних суспензій. Між шліфуванням та травленням проводиться механічне полірування для видалення структурно-дефектних шарів, які утворюються при різці та шліфуванні. Механічно поліровані поверхні займають проміжне положення між шліфованими і травленими: товщина порушеного шару в них є близькою до товщини порушеного шару травлених поверхонь, а його структура подібна до структури порушеного шару при шліфуванні. Під час полірування

використовують абразивні порошки переважно субмікронних фракцій і відносно малі контактні навантаження, тому в результаті послідовно видаляються пластично деформовані приповерхневі мікрооб'єми [81]. Для полірування ми застосовували алмазні пасти марок АСМ 7/5, після чого АСМ 3/2 та АСМ1/0 із поступовим зменшенням розміру зерна абразиву. Міжопераційну очистку поверхні монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ та CdTe проводили після кожного етапу механічної обробки. Після різки, шліфування суспензіями абразивів і механічного полірування залишки шліфувальних матеріалів, частки напівпровідника та інші забруднення видаляли за такою технологічною схемою: промивка зразків у дистильованій воді із додаванням поверхнево-активних речовин; промивка у дистильованій воді; знежирювання в етиловому спирті; знежирювання в ацетоні; промивка в дистильованій воді; висушування в потоці сухого повітря.

Отримана в результаті струнної різки, процесів шліфування і механічного полірування поверхня напівпровідникових пластин є структурно недосконалою, а поверхневий шар деформованим, тому для покращення якості поверхневого шару доцільно застосовувати ХМП. Встановлено, що із збільшенням глибини стравленого шару швидкість розчинення зменшується, і на глибині 6-8 мкм стає мінімальною. Така закономірність спостерігається і в напівпровідникових матеріалах на основі CdTe та пояснюється утворенням ущільненого шару, що є результатом деформації стискання. Вона виникає в глибинному шарі підкладки після обробки поверхні. Швидкість травлення на деякій критичній глибині стає постійною і не залежить від товщини стравленого шару. Така глибина травлення вважається товщиною порушеного шару.

2.2. Дослідження швидкості хімічного травлення напівпровідників

Процеси хімічного розчинення напівпровідників досліджували, вивчаючи залежності швидкості травлення від температури, швидкості перемішування

розчину та складу травника. Це вимагало створення стабільних і відтворюваних гідродинамічних та температурних режимів.

Відтворювані гідродинамічні умови обтікання пластини травником досягалися за допомогою диску, що обертається, який забезпечував однакову доступність поверхні в дифузійному відношенні, можливість точного розрахунку дифузійного потоку, а також стаціонарний режим роботи [82-84]. Однак метод “класичного” диску, що обертається, у зв’язку з великою витратою напівпровідникового матеріалу (пластину необхідно вирізати у формі круглої шайби, центр якої суміщається з віссю обертання) виявився неприйнятним для наших досліджень. Нами використовувалася установка на основі дискового електроду з кільцем, що широко застосовується в електрохімії і в якій реалізується один із варіантів диску, що обертається – так званий “лакований” диск.

Густина дифузійного потоку на “нелакованій” частині диску визначається формулою [85]:

$$j = D (\partial C / \partial Z)_S = \begin{cases} 0, r < r_{l,0} \\ D C_S / \delta_D, r \geq r_{l,0} \end{cases} \quad (2.1)$$

де r – відстань до осі обертання, а $r_{l,0}$ – радіус “лакованої” частини диску.

Товщина граничного дифузійного шару для “лакованого” диску також залежить від відстані до осі обертання r_i та описується формулою:

$$\delta_D = 1,63 (v/\omega)^{1/2} (D/v)^{-1/3} [1 - (r_{l,0}^3 / r^3)]^{1/3} \quad (2.2)$$

На периферійній частині диску ($r \gg r_{l,0}$) товщина граничного дифузійного шару прямує до постійного значення, яке рівне:

$$\delta_{D\infty} = 1,63 (v/\omega) (D/v)^{-1/3} \quad (2.3)$$

Для подібності гідродинамічних умов потоків необхідною і достатньою умовою є рівність відповідних їм чисел Рейнольдса ($R_l = r^2 \omega / \nu$). В проведених нами дослідах завжди використовували один і той самий диск. При швидкості обертання 150 хв^{-1} для дисків з $r = 60-70 \text{ мм}$ у водних розчинах числа

Рейнольдса не перевищують 3500-4000, тобто зберігається ламінарність потоку травника і справедливість формул (2.1) та (2.2).

Для дослідження швидкості розчинення напівпровідників, розмежування характеру перебігу реакцій, їх стадій і визначення лімітуючих процесів використовували методику диску, що обертається і відповідний пристрій для практичної її реалізації (установка хіміко-динамічного полірування) (рис. 2.1). Зразки наклеювали на кварцові або скляні підкладки за допомогою піцеїну. Товщину підкладок вибирали таким чином, щоб поверхня кристалу, який розчиняється, і поверхня фторопластового тримача (рис 2.2, а) знаходились у одній площині. Підкладки утримувались в заглибинах зовнішнім широким кільцем (8-12 мм), що дозволяло уникати крайових турбулентних потоків. Для вимірювання зміни товщини досліджуваних пластин використовували спеціально виготовлений шаблон (рис. 2.2, б), який дозволяє вимірювати зміну товщини в одних і тих же точках на поверхні кристалу.

Основну роль у визначенні характеру процесу відіграє залежність швидкості розчинення напівпровідника від швидкості обертання диску в координатах $v \sim \gamma^{1/2}$, де v – швидкість травлення, γ – швидкість обертання диску. Графічна побудова такої залежності дозволяє визначати характер процесу розчинення (рис. 2.3). Якщо швидкість реакції визначається міжфазним перетворенням і вона не залежить від швидкості перемішування рідкої фази (рис. 2.3, область II, крива 2), то гідродинамічний рух рідини в умовах дослідів не є суттєвим.

Якщо ж процес протікає у дифузійній або змішаній області (рис. 2.3, області I і III), то гідродинамічні умови перемішування рідини є визначальними. У цьому випадку недотримання певних вимог гідродинаміки або застосування довільних умов перемішування (мішалкою, вібрацією і т.д.) призводить до великої похибки досліду та невідтворюваності результатів і ускладнює визначення лімітуючих стадій процесу.

Оскільки швидкість розчинення може бути виражена рівнянням:

$$v^{-1} = 1/kC_0 + (a/DC_0) \gamma^{-1/2}, \quad (2.4)$$

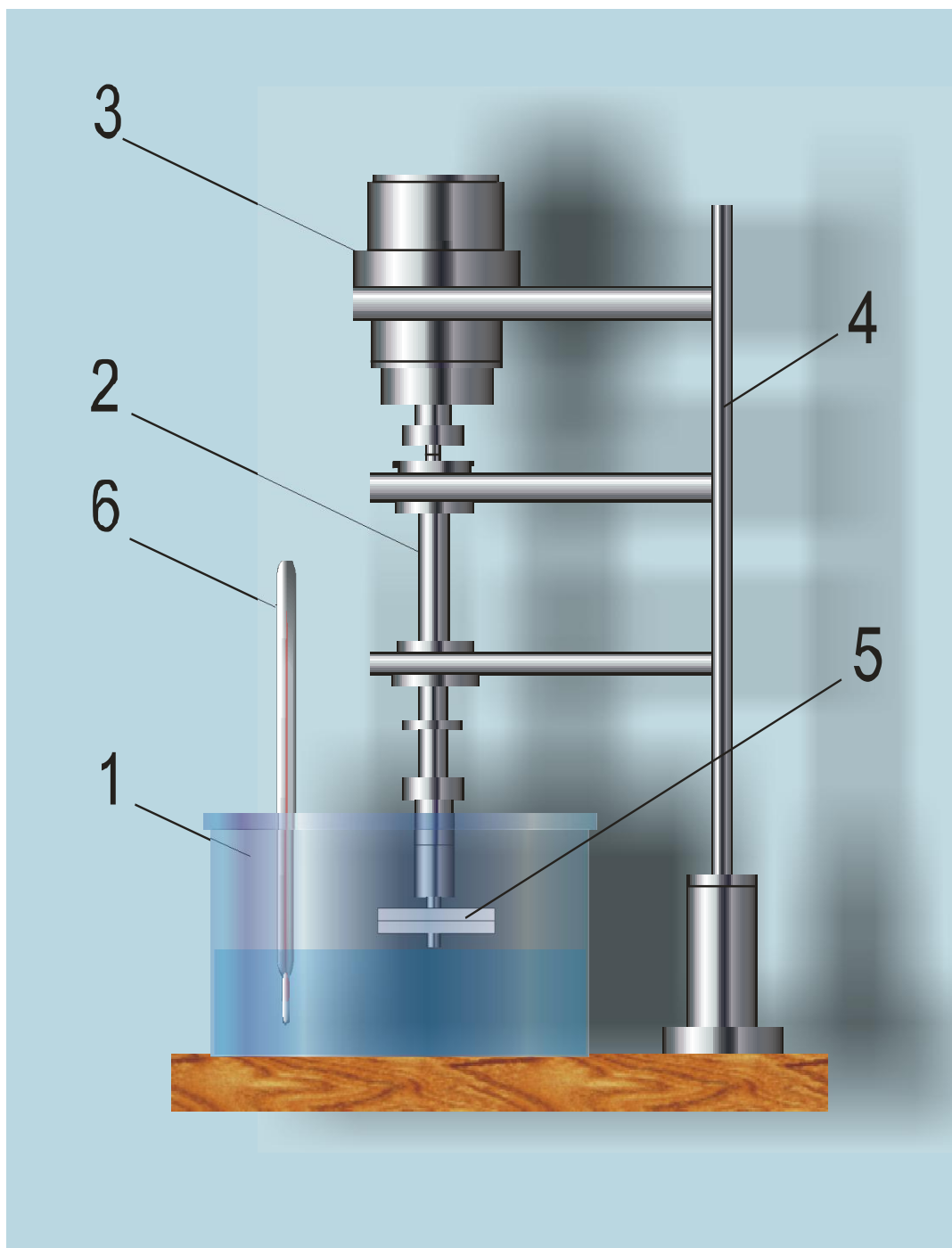


Рис. 2.1. Установка для хіміко-динамічного полірування напівпровідників методом диску, що обертається: 1 – ємність з травником; 2 – вал електродвигуна; 3 – електродвигун; 4 – стійка ; 5 – диск з закріпленими зразками; 6 – термометр

де k – константа швидкості реакції; C_0 – концентрація активного компонента; D – коефіцієнт дифузії компонента в розчині; a – стала, то особливо ефективною є побудова залежностей швидкості травлення від швидкості перемішування в

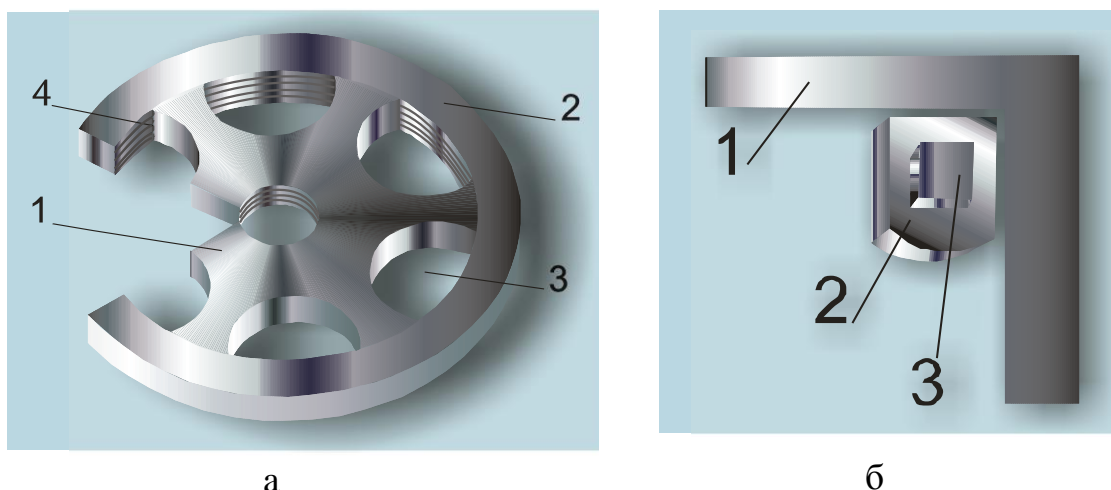


Рис. 2.2. Фторопластовий диск для закріплення зразка (а): 1 – підставка; 2 – зовнішнє кільце; 3 – заглиблення для зразка; 4 – з'єднання підставки з зовнішнім кільцем; та шаблон для вимірювання товщини пластин (б): 1 – шаблон; 2 – скляна підкладка; 3 – досліджуваний монокристал

координатах $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$. При процесі, що лімітується стадією дифузії і сприяє формуванню полірованої поверхні, таку залежність можна екстраполювати в початок координат (рис. 2.4, *пряма 1*), оскільки перший член рівняння (2.4) стає рівним нулю. При збільшенні ролі поверхневої (хімічної) реакції в загальному процесі кут нахилу (*прямі 3*) стає меншим, а у випадку лімітування процесу хімічною реакцією пряма стає паралельною осі абсцис (*пряма 4*), оскільки в цьому випадку вже другий член рівняння (2.4) дорівнює нулю. При змішаному механізмі процесу пряма або її екстраполяція (*пряма 2*) відтинає на осі ординат відрізок, який дорівнює $1/kC_o$.

Температурна залежність швидкості розчинення описується рівнянням Арреніуса:

$$v = C_E e^{-E_a/RT} \quad (2.5)$$

Для підтвердження даних, отриманих із залежностей швидкості травлення від швидкості обертання диску, будують залежності швидкості розчинення напівпровідника від температури розчину в координатах $\ln v \sim 1/T$, за допомогою яких визначають уявну енергію активації процесу (E_a).

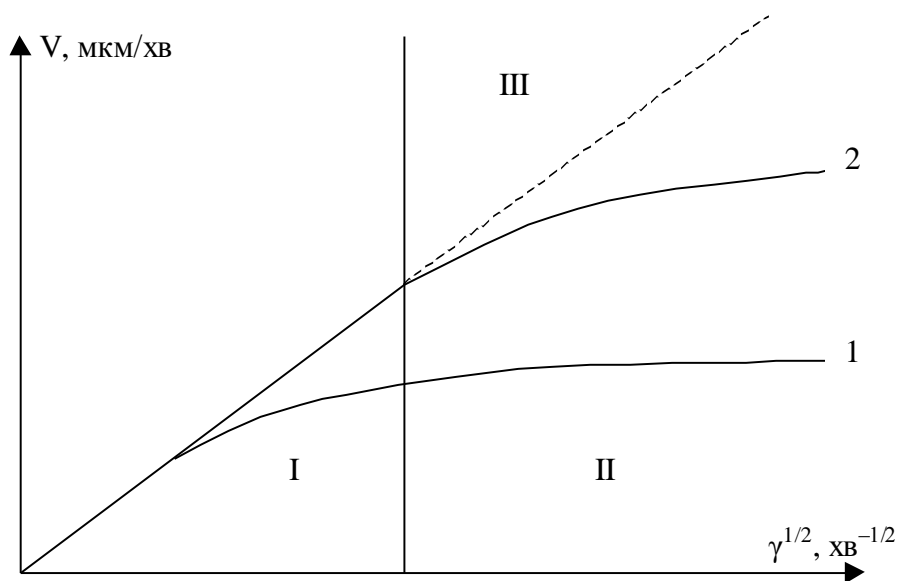


Рис. 2.3. Залежність швидкості розчинення (v) від швидкості обертання диску ($\gamma^{1/2}$): I – змішаний, II – кінетичний, III – дифузійний механізм розчинення

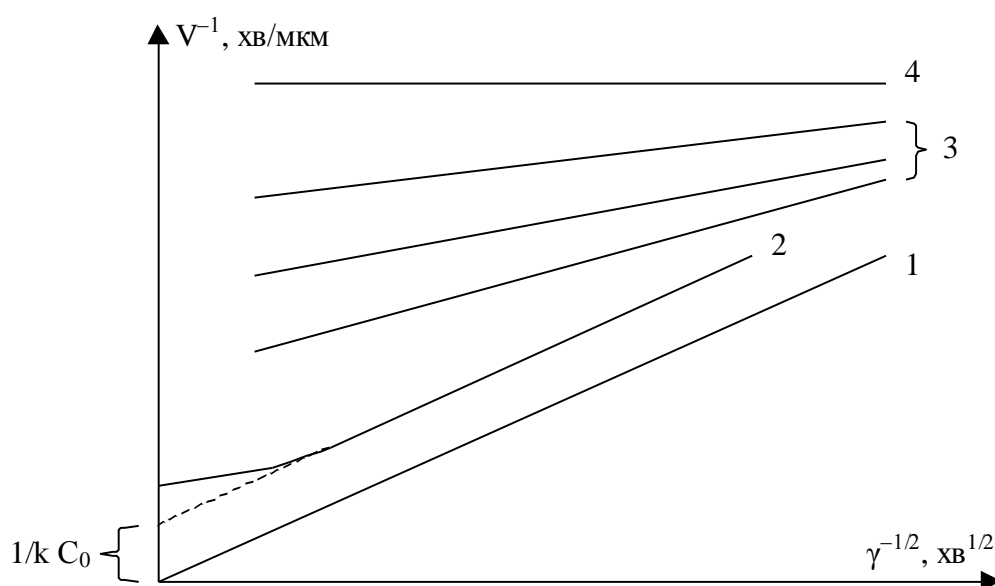


Рис. 2.4. Залежність швидкості розчинення (v^{-1}) від швидкості перемішування розчину ($\gamma^{-1/2}$)

Припускають [86], що E_a для процесів, що лімітуються стадією дифузії, не перевищує $25\text{--}30 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, тоді як E_a процесів розчинення, що обмежуються швидкістю хімічної реакції, може значно перевищувати величину $30\text{--}35$

кДж/моль. Для забезпечення стабільних температурних режимів процес травлення пластин проводили в термостатованій комірці, в якій витримували розчин протягом 60-90 хв (точність стабілізації температури складала $\pm 0,5$ K).

Швидкість травлення визначали по зменшенню товщини кристалу [87] за допомогою годинникового індикатора 2-МИГП з точністю ± 0.5 мкм. Час травлення вибирали таким чином, щоб за одну обробку знімалось 20-50 мкм матеріалу. Різницю товщини визначали як середнє арифметичне трьох-чотирьох вимірювань в одних і тих же точках пластини до і після травлення (розбіжність в товщині не перевищувала 5 %). Для того, щоб індикатор попадав в одну й ту ж точку пластини, застосовували спеціальний шаблон (рис. 2.2, б), який встановлювали на вимірювальний столик годинникового індикатора. Перед проведенням експериментів з поверхні пластин видаляли 50-100 мкм порушеного при механічній обробці шару в травильному розчині того ж складу, в якому проводився процес наступного травлення матеріалу. Після травлення зразки промивали 0,5 М розчином натрій тіосульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) та великою кількістю дистильованої води, після чого їх висушували на повітрі.

2.3. Оптимізація складів травильних композицій за допомогою математичного планування експерименту

При дослідженні процесу розчинення напівпровідникових матеріалів особливе значення має як вибір компонентів травника, так і підбір їх співвідношення. Систематизувати вибір співвідношення компонентів розчину дозволяє побудова діаграм „*склад – властивість*”. Для побудови таких діаграм можна використовувати метод симплексних ґраток Шеффе [88-90], який є одним із варіантів математичного планування експерименту і дозволяє значно скоротити число досліджень при вивченні багатокомпонентних систем.

В основу методу покладено розташування експериментальних точок у вузлах симплексних ґраток у тих випадках, коли властивості розчинів залежать від складу, а не від їх кількості. Результати досліджень представляють у вигляді

емпіричних рівнянь, що не потребують складних геометричних побудов і дозволяють визначати властивості розчинів безпосередньо за допомогою розрахунку. При цьому враховуються властивості геометричних фігур, за допомогою яких зображають склад багатокomпонентної системи:

- 1) склад q -мірної системи задається $(q - 1)$ -мірним симплексом;
- 2) кожній фазі або комплексу фаз, що знаходяться у рівновазі, відповідає певний геометричний образ або своє рівняння (*принцип відповідності*);
- 3) при безперервній зміні складу системи безперервно змінюються і її властивості, і рівняння, яке зв'язує ці величини, також є неперервним (*принцип неперервності*).

Будь-яку неперервну функцію такого роду можна розкласти в ряд Тейлора, і зміна властивостей розчинів може бути виражена поліномом від значень незалежних змінних x_1, \dots, x_q , де x_i – кількість i -того компоненту в суміші. В результаті залежність швидкості травлення від складу травника в трьохкомпонентній системі можна виразити функцією $y=f(x_1, x_2, x_3)$, яку будують по даних експериментів з визначень швидкостей розчинення в точках симплекс-граткових планів. Основною передумовою методу симплексних ґраток є нормування суми незалежних змінних – концентрацій компонентів розчину (сума концентрацій всіх компонентів дорівнює 1).

У випадку q -компонентної системи найбільш доцільно при оптимізації складу травників використовувати рівняння четвертої степені, коефіцієнти якого визначаються на основі результатів експериментів вимірювання властивостей (в нашому випадку швидкості травлення) в точках планів Шеффе. Деякі з варіантів симплексних ґраток для одержання наближення різних степенів приведено на рис. 2.5, а число експериментів для одержання того чи іншого наближення для деяких багатокomпонентних систем подано в табл. 2.1.

На кривих залежності **„склад травника – швидкість травлення”** практично для всіх систем розчинів існує область пасивації. Швидкість травлення в таких точках дорівнює нулю, що порушує принципи відповідності і неперервності.

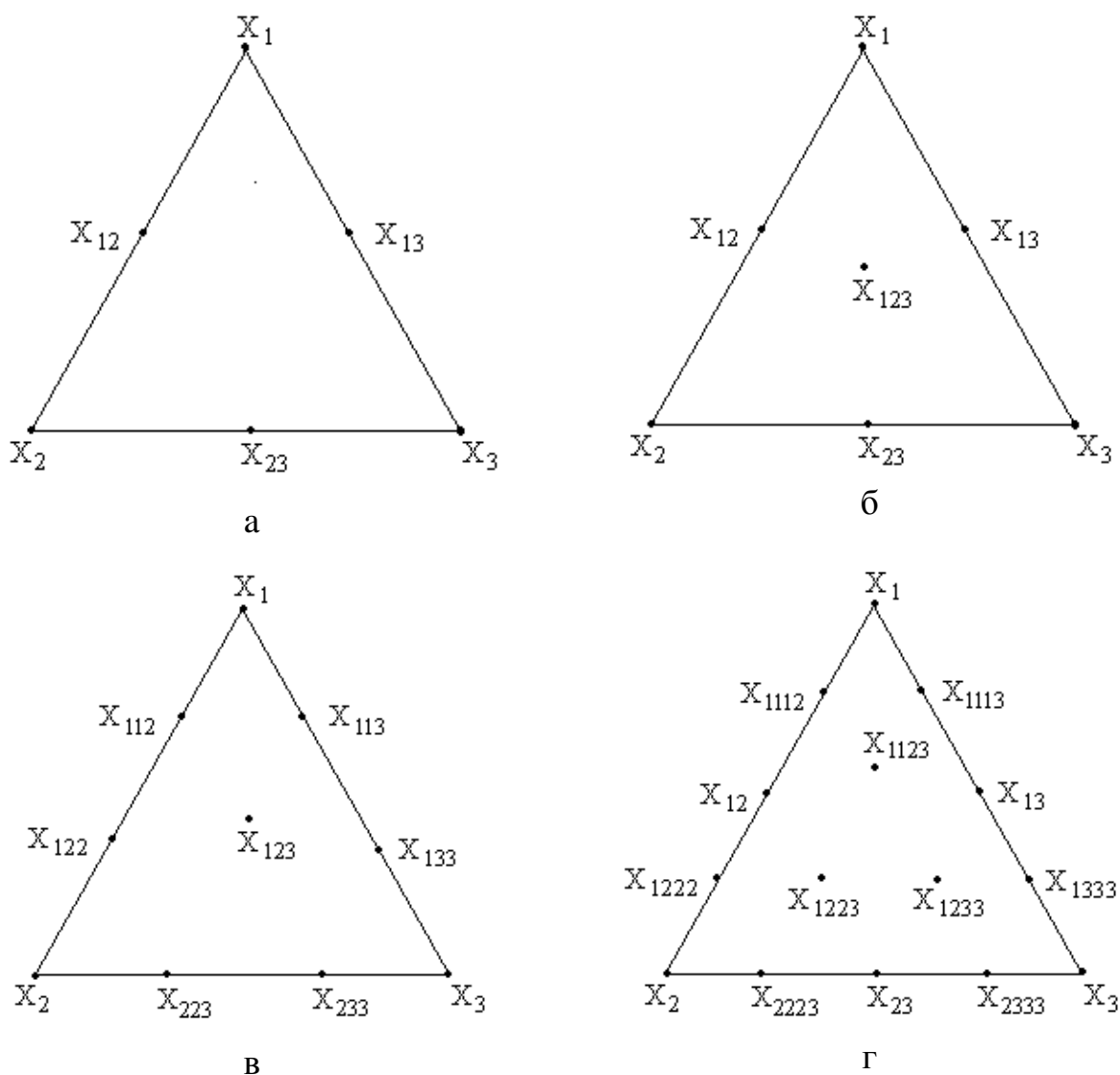


Рис. 2.5. Симплексраткові плани (плани Шеффе) для побудови квадратичного (а), неповного кубічного (б), кубічного (в) і четвертої степені (г) наближень

Таблиця 2.1

Число дослідів для отримання наближень різної степені для деяких багатокomпонентних систем

Число компонентів	Степінь наближення			
	2	3 (неповне)	3	4
3	6	7	10	15
4	10	14	20	35
5	15	25	35	70
6	21	41	56	126
8	36	92	120	330

Для виділення областей пасивації та полірування спочатку розраховується емпіричне рівняння для всього досліджуваного інтервалу концентрацій i , розраховуючи його, знаходять області, в яких $y > 0$ (області пасивації), $y \geq y_1$ і $y \leq y_2$ для виділення областей складів, що потрапляють в цікаві для дослідника інтервали. Отримане таким чином первинне рівняння лише приблизно описує залежність швидкості розчинення від складу травника. Потім на його основі виділяють перспективні області складів травників і будують для них нові симплекс-граткові плани. Це дозволяє отримати функції, які досить точно описують поверхні рівних швидкостей травлення, причому результати дослідів в точках початкового симплекс-граткового плану можуть слугувати контрольними точками для перевірки адекватності моделі. [28].

Для перевірки адекватності отриманої моделі (рівняння регресії визначеної степені) використовують критерій Стюдента (t -критерій), проводячи вимірювання властивостей швидкостей розчинення в деяких контрольних точках та оцінюючи при цьому дисперсію дослідів. Для цієї мети використовують рівняння:

$$t_{\alpha/l,f} = \Delta y \sqrt{n} / (\sigma_y \sqrt{1 + \xi}), \quad (2.6)$$

де $\Delta y = |y_{\text{експ}} - y_{\text{розрах}}|$; n – число дослідів; σ_y – середньоквадратична похибка дослідів; ξ – величина, що залежить від положення точки на концентраційному трикутнику (визначається з контурних карт) [91, 92] l – число контрольних точок; f – число ступенів свободи при визначенні дисперсії дослідів; α – довірчий рівень (0,05). Кількість точок для перевірки і область, де вони розташовані, вибирають не випадково, а в найбільш цікавій з точки зору практичного використання області.

Методом математичного планування на симплексі побудовано всі приведені в роботі залежності „*склад травника – швидкість травлення*” і „*склад травника – потенціал саморозчинення*” та проведено оптимізацію складів травильних композицій для обробки поверхонь твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в композиціях H_2O_2 – HI –органічна кислота. Наведемо приклад (рис.

2.6) послідовної побудови емпіричної функції, що описує залежність „*склад травника – швидкість травлення*” $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ в розчинах системи H_2O_2 –НІ–лактатна кислота ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). Матриця планування для цього випадку наведена в

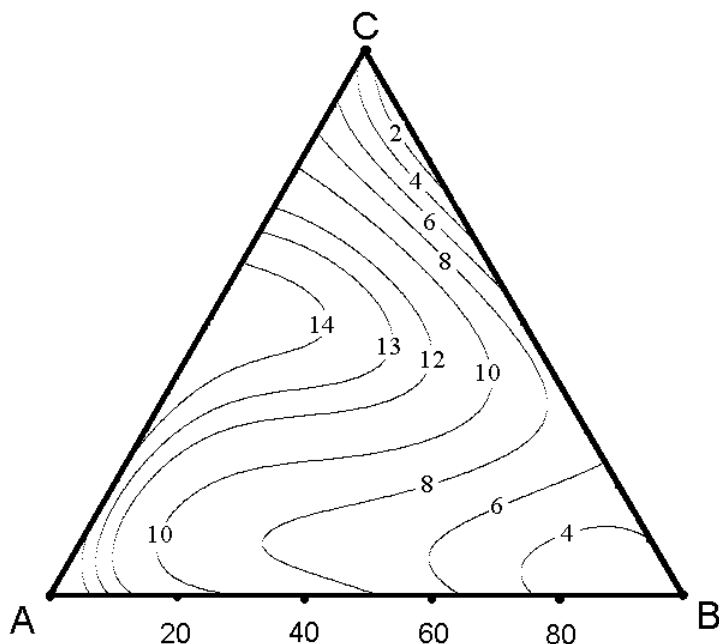


Рис. 2.6. Концентраційна залежність швидкості травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ ($T=297\text{K}$, $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$) при об’ємному співвідношенні НІ : H_2O_2 : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ у вершинах А, В, С відповідно: А – 98 : 2 : 0; В – 38 : 2 : 60; С – 90 : 10 : 0

табл. 2.2. Досліди проводили на установці для ХДП з використанням диску, що обертається, а перевірку адекватності моделі четвертої степені наближення, за даними дослідів в чотирьох контрольних точках, проводили порівнюючи значення t -критерію з його табличним значенням (табл. 2.3). Оскільки у всіх випадках $t_{\text{експ}} < t_{\text{табл}}$ ($t_{\text{табл}} = 2,77$), то отримане нами емпіричне рівняння типу:

$$y = 2,00x_1 + 16,00x_2 + 2,80x_3 + 23,00x_1x_2 - 2,92x_1x_3 - 8,40x_2x_3 - 18,67x_1x_2(x_1-x_2) - 13,87x_1x_3(x_1-x_3) - 8,53x_2x_3(x_2-x_3) - 65,33(x_1-x_2)^2x_1x_2 + 35,15(x_1-x_3)^2x_1x_3 - 17,6(x_2-x_3)^2x_2x_3 - 55,25x_1^2x_2x_3 - 1,33x_1x_2^2x_3 + 184,48x_1x_2x_3^2 \quad (2.8)$$

адекватно описує поверхню однакових швидкостей травлення $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ в розчинах системи H_2O_2 –НІ–лактатна кислота. Розв’язок рівняння і розрахунок коефіцієнтів проводили на персональному комп’ютері.

**Матриця планування для отримання моделі четвертої степені наближення
в трикутнику $x_1x_2x_3$ системи H_2O_2 –HI–лактатна кислота**

В кодованому масштабі, об. долі			В натуральному масштабі, об. %			Швидкість травлення, мкм/хв
x_1 (C)	x_2 (A)	x_3 (B)	H_2O_2	HI	$C_3H_6O_3$	$Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$
0	1,0	0	2	98	0	17
0,25	0,75	0	4	96	0	14,1
0,5	0,5	0	6	94	0	15
0,75	0,25	0	8	92	0	11
1,0	0	0	10	90	0	3,5
0,75	0	0,25	8	77	15	1,67
0,5	0	0,5	6	64	30	6,8
0,25	0	0,75	4	51	45	6,12
0	0	1,0	2	38	60	3,8
0	0,25	0,75	2	53	45	4,25
0	0,5	0,5	2	68	30	8,2
0	0,75	0,25	2	83	15	10,25
0,25	0,5	0,25	4	81	15	10,25
0,5	0,25	0,25	6	79	15	13,5
0,25	0,25	0,5	4	66	30	9

Таблиця 2.3

**Перевірка адекватності моделі четвертої степені за результатами
експериментів в контрольних точках при травленні $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ в розчинах
системи H_2O_2 –HI–лактатна кислота**

№ дослід	Склад розчину, долі одиниці			у експ.	у розрах.	$ \Delta y $	ζ	t
	x_1	x_2	x_3					
1	0,4	0,3	0,3	8,90	8,85	0,05	0,65	0,40
2	0,35	0,2	0,45	7,50	7,62	0,12	1,10	0,58
3	0,63	0,12	0,25	3,00	3,12	0,12	0,80	0,77
4	0,17	0,44	0,39	10,60	10,62	0,02	1,17	0,91
5	0,52	0,36	0,12	9,75	9,74	0,01	0,96	0,54

2.4. Мікроструктурні дослідження

Мікроскопічні дослідження поверхні зразків проводили у променях видимого світла, які дозволяють побачити сторонні частинки і дефекти поверхні кристалу внаслідок розсіювання променів, що спостерігаються у вигляді крапок різних форм, тонованих ділянок, ліній [93].

Мікроструктуру зразків досліджували на універсальному контрольному мікроскопі ZEISS JENATECH-inspection з відеокамерою при збільшенні від $25\times$ до $1600\times$ та Leitz/laborlux 12HL з відеокамерою Leica DFC 3200 при збільшенні $50\times$ – $1500\times$. Максимальний діаметр поля зору становив 200-250 мкм. Отримано фотографії мікроструктури поверхонь зразків у відбитому білому світлі після травлення в розроблених травильних сумішах.

2.6. Профілометрія поверхні напівпровідникових матеріалів

Для вивчення мікрорельєфу і структури поверхні пластин після різних технологічних операцій було застосовано механічний контактний метод вимірювання шорсткості поверхні. Дослідження проводилось за допомогою профілометра ДЕКТАК 3030 auto II та безконтактного оптичного тривимірного поверхневого профілографу Nontact 3D Surface Profiler NewView 5022S. Він дозволяє точно виміряти вертикальні відхилення від середньої лінії – мікронерівності, що лежать у межах розкиду по висоті від 100 мкм до 50 Å (точність вимірювання становить $\pm 1\%$). З одержаних профілограм визначалось середнє значення висоти мікронерівностей R_z . Для цього на графічному зображенні профілю поверхні пластин вимірювали значення десяти точок (п'ять найбільших піків $h_{i\ max}$ та п'ять найбільших заглиблень $h_{i\ min}$) в межах базової довжини (1,0 мм) для середньої лінії, що має форму відрізка прямої, а R_z обчислювали з виразу (2.7) [79]:

$$R_z = \left(\frac{\sum_{i=1}^5 h_{i \max} - \sum_{i=1}^5 h_{i \min}}{5} \right) \quad (2.7)$$

2.6. Вихідні матеріали

Для виконання роботи було використано такі матеріали:

CdTe – вирощений методом Бріджмена, орієнтований в площині (110), номінально нелегований;

Cd_{1-x}Mn_xTe – вирощений методом Бріджмена, (x=0,04; 0,2; 0,3; 0,43 та 0,5);

Іод – х.ч.

Метанол (CH₃OH) – х.ч.

Диметилформамід (HCON(CH₃)₂) – ч.д.а.

Іодидна кислота (HI) – 43 %-на, х.ч.

Гідроген пероксид (H₂O₂) – 30- та 46 %-ний, х.ч.

Оксалатна кислота [(COOH)₂] – 9 %-на, х.ч.

Тартратна кислота [(C₂H₂(OH)₂(COOH)₂] – 27 %-на, х.ч.

Цитратна кислота [C₃H₄(OH)(COOH)₃] – 20 %-на, х.ч.

Лактатна кислота [C₂H₄(OH)COOH] – 80 %-на, х.ч.

Етиленгліколь – (CH₂OHCH₂OH, C₂H₆O₂)х.ч.

Гліцерин – (CH₂OHCH₂OHCH₂OH, C₃H₈O₃) ч.д.а.

Натрій тіосульфат (Na₂S₂O₃) – 0,5 М, ч.д.а.

РОЗДІЛ 3

ХІМІЧНЕ ТРАВЛЕННЯ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ В РОЗЧИНАХ I_2 – РОЗЧИННИК

3.1. Хімічна взаємодія $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з іодвмісними композиціями I_2 – розчинник

Для ХДП напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ застосовують як галогенвмісні, так і галогенвиділяючі травильні суміші. Для отримання якісної поверхні без дефектів найчастіше застосовують бромвмісні суміші, які володіють порівняно великими швидкостями розчинення. Іодвмісні травильні композиції характеризуються низькими швидкостями розчинення, що дозволяє використовувати їх для фінішної хімічної обробки напівпровідників. Тому на першому етапі дослідження ми досліджували кінетику розчинення CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в іодвмісних травильних композиціях [94-96], і визначали їх придатність для ХДП цих зразків. Крім органічних розчинників іоду було використано і полярний розчинник – іодидну кислоту [97-99]. В розчинах I_2 – розчинник, що володіють поліруючими властивостями, за залежностями швидкості розчинення від швидкості обертання диску і температури визначали механізм та лімітуючі стадії процесу розчинення.

3.1.1. Взаємодія $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з розчинами системи I_2 – метанол

Залежності швидкості розчинення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (де $x = 0,04; 0,2; 0,3; 0,5$) та CdTe від концентрації I_2 в CH_3OH (рис. 3.1) досліджували з використанням установки для ХДП при $T = 293 \text{ K}$ і швидкості обертання диску 82 хв^{-1} . Швидкості травлення досліджуваних матеріалів в розчинах I_2 – CH_3OH невеликі і поступово збільшуються з ростом вмісту Mn в складі твердих розчинів. Так, для CdTe швидкість взаємодії є найменшою і знаходиться в межах від 1,4 до 2,3 мкм/хв . При використанні травильних композицій з концентрацією іоду 3-6

мас. % на поверхні спостерігається утворення матового з блакитним відтінком нальоту, що легко знімається механічно, а швидкість розчинення при цьому становить 1,4-1,6 мкм/хв. Більш концентровані композиції формують якісну поліровану поверхню зі швидкістю травлення 1,9-2,3 мкм/хв, що підтверджує попередні дослідження [25]

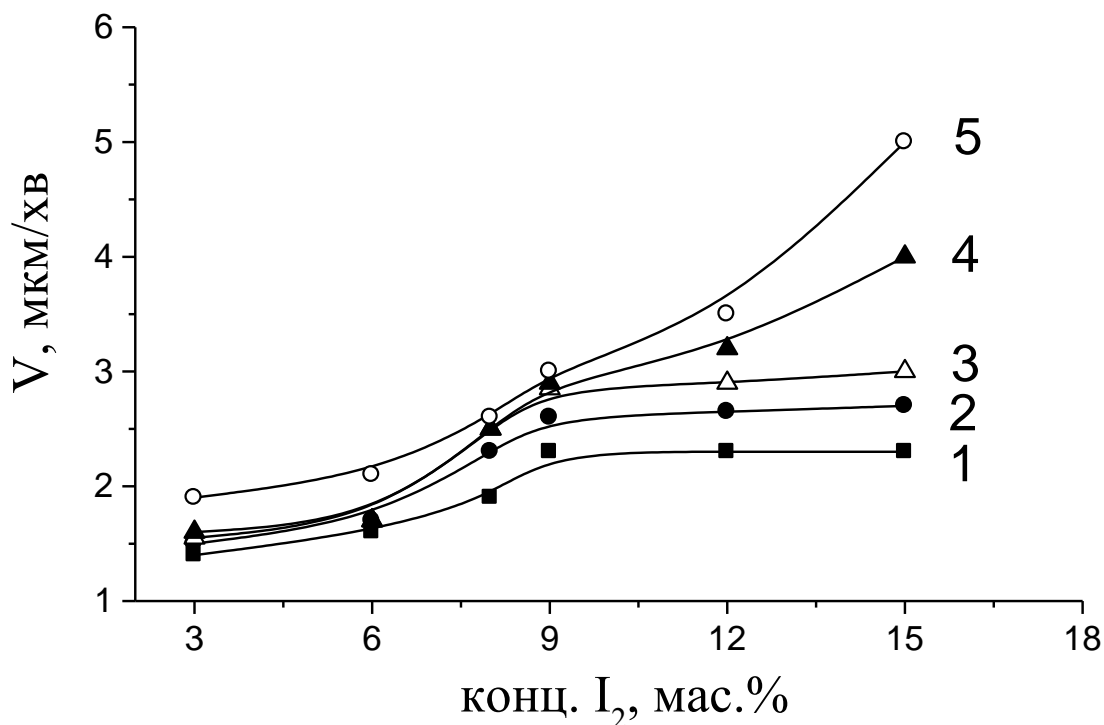


Рис. 3.1. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) CdTe (1), Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te (2), Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te (3), Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te (4) та Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te (5) в розчинах I₂ – CH₃OH. (T = 293 K, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$)

Для твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe (x = 0,04; 0,2; 0,3; 0,5) швидкість хімічного травлення поверхні перебуває в межах від 1,5 до 5 мкм/хв. В травильних композиціях з концентрацією 8-15 мас. % I₂ в CH₃OH твердий розчин Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te полірується з швидкістю 2,3-2,7 мкм/хв. Використання розчинів меншої концентрації призводить до утворення сірого нальоту на поверхні зразка, а

травлення відбувається з швидкістю 1,5–1,7 мкм/хв. Травлення $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ з утворенням сірого нальоту на поверхні відбувається зі швидкістю 1,6–1,7 мкм/хв в розчинах з вмістом 3–6 мас. % I_2 в CH_3OH . Полірування поверхні для даного зразка з швидкістю 2,5–3,0 мкм/хв відбувається при обробці розчинами з концентрацією іоду 8–15 мас. %.

Монокристали $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ розчиняються з швидкістю 2,5–4,0 мкм/хв з формуванням полірованої поверхні в тих же складах травника, що і попередні зразки. Використання розчину, що містить 3 мас. % I_2 в CH_3OH , призводить до утворення сіро-блакитного нальоту на поверхні напівпровідника при швидкості травлення 1,6 мкм/хв. Селективне травлення цих зразків відбувається зі швидкістю 1,7 мкм/хв в 6 %-ому розчині I_2 в CH_3OH , при цьому на поверхні утворюються круглі ямки травлення. При обробці розчином з вмістом 3 мас. % I_2 в CH_3OH твердий розчин $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ травиться зі швидкістю 1,9 мкм/хв, при цьому на поверхні утворюється темно-сірий наліт з блакитним відтінком. Травильна композиція з вмістом 6 мас. % I_2 в CH_3OH також є селективною для цього зразка, а на полірованій поверхні утворюються круглі ямки травлення з швидкістю полірування 2,1 мкм/хв. Полірування $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ відбувається зі швидкістю 2,6–5,0 мкм/хв в сумішах із вмістом 8–15 мас. % I_2 в CH_3OH .

Таким чином, збільшення концентрації I_2 в травильній композиції призводить до зростання швидкості розчинення зразків. Причому збільшення вмісту окисника в розчинах від 3 до 8 мас. % I_2 прискорює швидкість травлення досліджуваних матеріалів. На поверхні підкладок після обробки в цих сумішах утворюється сірий наліт, який важко видаляється. Подальше збільшення вмісту іоду в межах 8–15 мас. % I_2 в CH_3OH для CdTe , $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ призводить до незначного зростання швидкості травлення в межах 1,9–2,3 мкм/хв, а тверді розчини $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ розчиняються з дещо більшими швидкостями: 1,6–4,0 та 1,9–5,0 мкм/хв відповідно. Така поведінка може бути пов'язана із зміною будови кристалічної ґратки монокристалу, оскільки збільшення вмісту Mn в

твердому розчині супроводжується зменшенням стійкості кристалу до дії хімічних факторів.

Іодметанольні суміші володіють поліруючими властивостями для твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ та CdTe з вмістом іоду, який перевищує 8 мас.% I_2 в CH_3OH . В усіх досліджуваних композиціях системи I_2 – метанол спостерігається залежність якості обробленої поверхні від вмісту марганцю в твердому розчині, причому його збільшення призводить до покращення якості поверхні напівпровідника. Ця ж залежність спостерігається у швидкості розчинення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (рис. 3.2). Цей факт пояснюється більшою здатністю

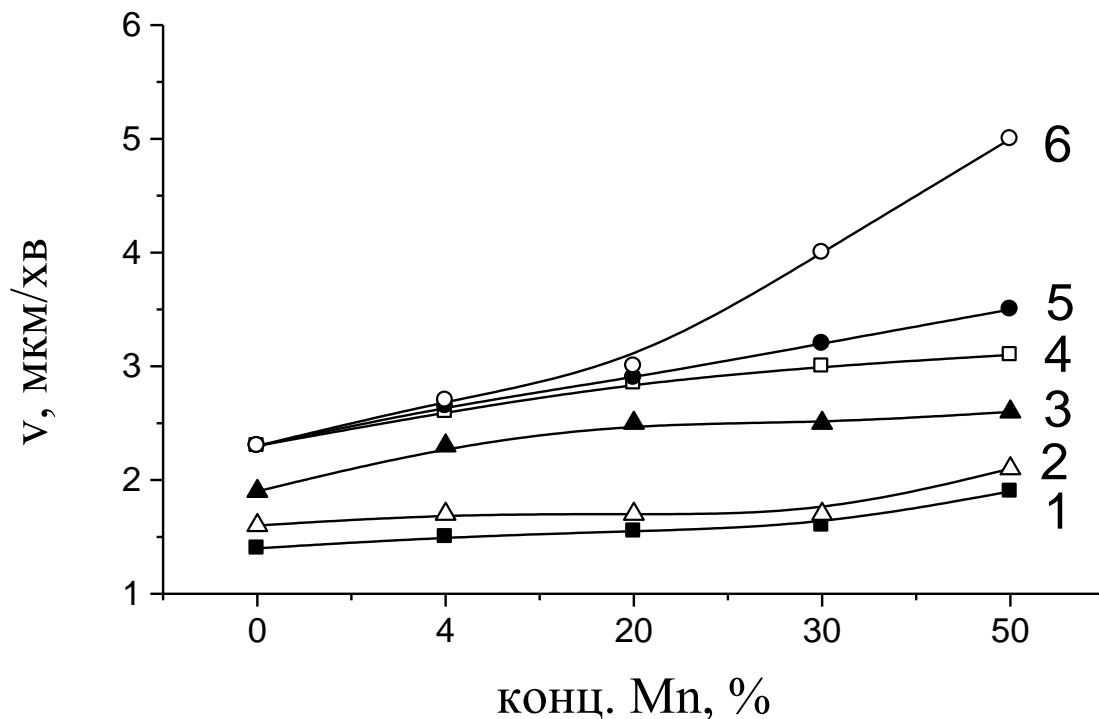


Рис. 3.2. Концентраційні залежності швидкості травлення (мкм/хв) CdTe , $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ ($T = 293\text{K}$, $\gamma = 82\text{хв}^{-1}$) від вмісту марганцю в складі твердих розчинів в травильних сумішах, що містять 3 (1), 6 (2), 8 (3), 9 (4), 12 (5), 15 (6) мас. % I_2 в CH_3OH

марганцю до взаємодії з вільним іодом, оскільки електродний потенціал його менший за електродний потенціал кадмію.

Проведено дослідження залежності впливу часу витримки розчинів $I_2 - CH_3OH$ на їх поліруючі властивості та швидкість травлення вказаних матеріалів (рис. 3.3). Встановлено, що швидкості розчинення для $CdTe$, $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$, $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$, $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ і $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ незначно підвищуються (на 0,2-0,4 мкм/хв) після витримки травника протягом 3, 24 та 72 год, але поліруючі властивості його поступово погіршуються. Так, після обробки розчином, що зберігався протягом доби, на поверхні напівпровідників з'являються матові плями,

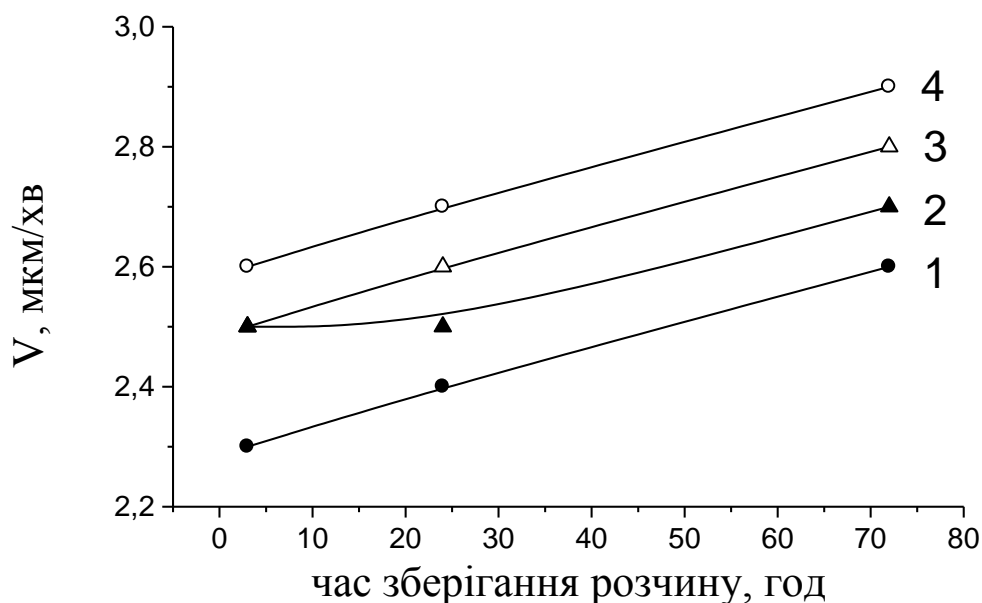


Рис. 3.3. Залежність швидкості розчинення $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ (1), $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$ (2), $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ (3) та $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ (4) (мкм/хв) від часу витримки розчину (8 мас. % I_2 в CH_3OH)

а якщо зберігати його 72 год, на зразках з'являються ямки травлення або утворюються плівки блакитного кольору. Зміна властивостей іодметанольних травильних композицій з часом зберігання пов'язана із здатністю метилового спирту легко випаровуватись, і, відповідно, це призводить до збільшення концентрації окисника в розчині. Погіршення поліруючих властивостей може бути

пов'язано також з частковою взаємодією іоду із спиртом: оскільки ця реакція відбувається повільно, то протягом 3 діб можлива взаємодія між компонентами суміші.

На рис. 3.4, а представлені залежності швидкості розчинення CdTe, Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te, Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te, Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te и Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te від швидкості обертання диску в поліруючому розчині з вмістом 8 мас. % I₂ в CH₃OH. Видно, що розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe в досліджуваному травнику проходить за змішаним механізмом, оскільки відповідні прямі відтинають відрізки на осі ординат.

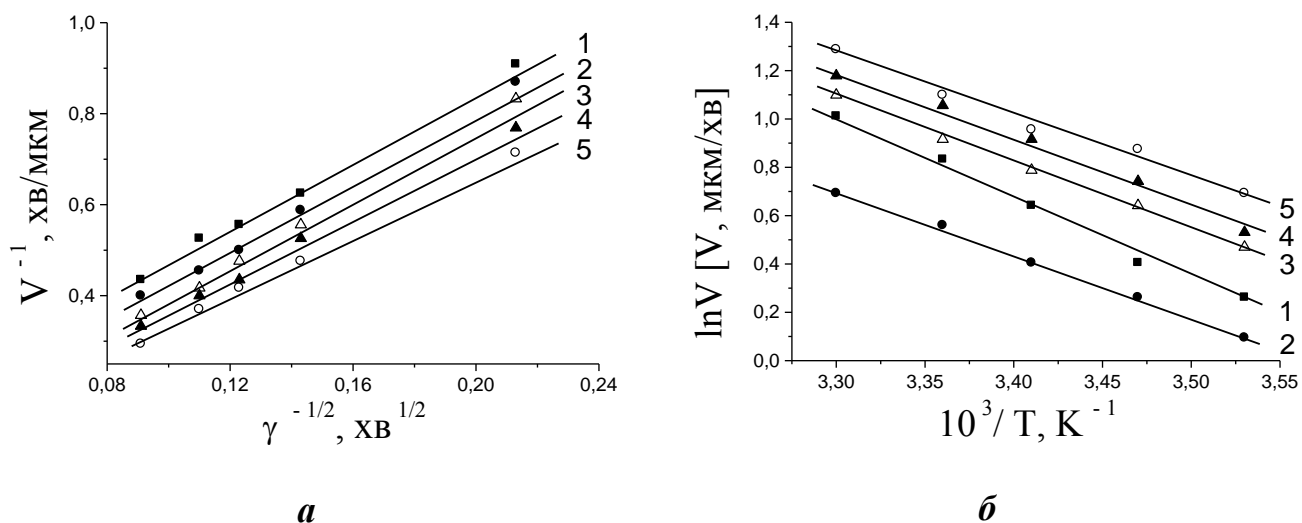


Рис. 3.4. Залежність швидкості розчинення CdTe (1), Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te (2), Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te (3), Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te (4) та Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te (5) від швидкості перемішування (T = 293K) (а) та температури (γ = 82 хв⁻¹) (б) в розчині (8 мас. % I₂ в CH₃OH)

Дослідження температурних залежностей (рис. 3.4, б) свідчить про те, що полірування CdTe і твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe проходить за дифузійним механізмом, оскільки розраховані значення уявних енергій активації E_a , визначені з температурних залежностей, знаходяться в інтервалі 20,4-28,7 кДж/моль.

Таким чином можна зробити висновок, що процес травлення вказаних матеріалів в поліруючих складах $I_2 - CH_3OH$ відбувається за змішаним механізмом з переважанням дифузійних стадій.

3.1.2. Хімічне травлення монокристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ розчинами

I_2 – диметилформамід

На рис 3.5 представлені концентраційні залежності швидкостей травлення твердих розчинів $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$, $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$, $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$, $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ та $CdTe$ розчинами системи I_2 – диметилформамід (ДМФА). Видно, що збільшення вмісту йоду в суміші I_2 – ДМФА призводить до зростання швидкостей травлення в межах 2,5-11,3 мкм/хв.

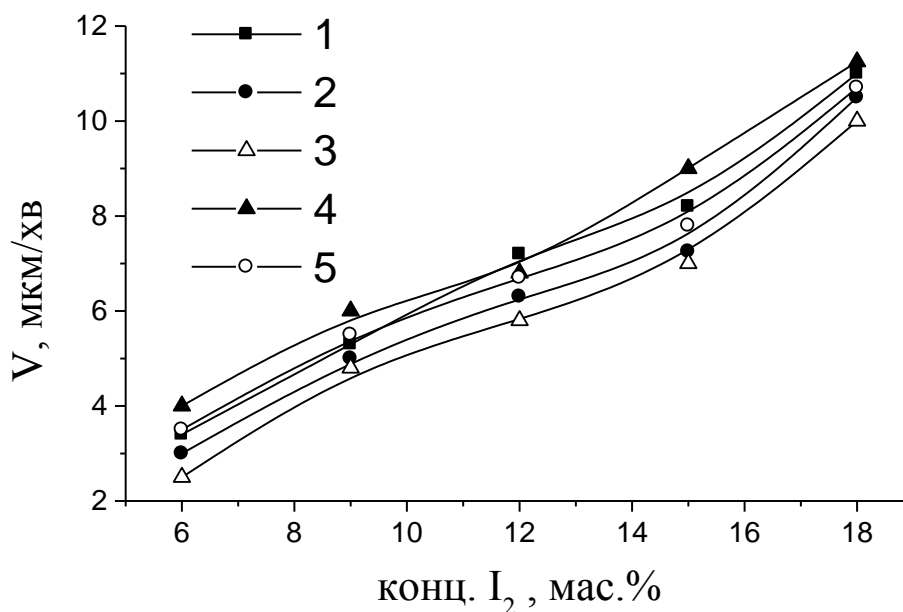


Рис. 3.5. Концентраційна залежність швидкостей розчинення (мкм/хв.) $CdTe$ (1), $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ (2), $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$ (3), $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ (4) та $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ (5) ($T = 293K$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) від вмісту I_2 в ДМФА

З рис. 3.5 видно деяку відмінність у зміні швидкості розчинення CdTe порівняно з твердими розчинами $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, тому спостерігається “перетинання” ліній. Обробка зразка CdTe травильними композиціями з вмістом 6 мас. % I_2 в ДМФА формує на поверхні темно-сірий наліт, який важко знімається, а швидкість розчинення при цьому становить 3,4 мкм/хв. Полірована поверхня CdTe формується в розчинах з концентрацією 9-13 мас. % I_2 в ДМФА, а швидкість полірування становить 5,3-7,2 мкм/хв. Подальше збільшення вмісту іоду в травнику призводить до зростання швидкості розчинення до 8,2-11,0 мкм/хв та утворення сірого або матового нальоту на поверхні CdTe.

Напівпровідниковий твердий розчин $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ порівняно з CdTe має менші швидкості розчинення. Так, при обробці 6 %-им розчином I_2 в ДМФА на поверхні теж утворюється сірий наліт з блакитним відтінком, але швидкість травлення становить 3,0 мкм/хв. Полірується ж $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ в тих же травильних композиціях, що і CdTe, з швидкістю 5,0–6,3 мкм/хв. В сумішах з вмістом 15-18 мас. % I_2 в ДМФА швидкість травлення твердого розчину $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ складає 7,3–10,5 мкм/хв, і на його поверхні утворюється сірий наліт.

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ травиться найповільніше з усіх досліджених зразків, але діапазон розчинів, що володіють відносно нього поліруючими властивостями, збільшується. Так, обробка розчином, що містить 6 мас. % I_2 в ДМФА відбувається зі швидкістю 2,5 мкм/хв, а на поверхні одразу утворюється сіро-блакитний наліт. Промивка 0,5 М водним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ знімає цей наліт і поверхня стає полірованою. Такий же ефект спостерігається при обробці 15%-им розчином I_2 в ДМФА (швидкість травлення становить 7,0 мкм/хв). Полірування твердого розчину $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ відбувається і в сумішах з вмістом 9 та 12 мас. % іоду в ДМФА з швидкостями розчинення відповідно 4,8 і 5,8 мкм/хв. При високих концентраціях окисника в травильній композиції (18 мас. % I_2 в ДМФА) поверхня починає псуватися і стає матовою, а швидкість розчинення порівняно високою – 10,0 мкм/хв.

Монокристалічний твердий розчин $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ полірується з швидкістю 4,0-9,0 мкм/хв в розчинах складу 6-15 мас. % I_2 в ДМФА за умови, що після взаємодії з травниками поверхня негайно промивається розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Із збільшенням вмісту іоду (18 мас.% I_2 в ДМФА) спостерігається збільшення швидкості розчинення до 11,25 мкм/хв, а поверхня $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ після обробки стає матовою.

Поверхня твердого розчину $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ з найбільшим вмістом мангану теж стає полірованою після взаємодії з розведеними (6-15 мас. % I_2 в ДМФА) травильними сумішами і наступної обробки 0,5 М розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а швидкість полірування при цьому змінюється в межах 3,5-7,8 мкм/хв. Висока концентрація окисника в розчині, що становить 18 мас. % іоду в ДМФА, веде до формування матової поверхні напівпровідникового матеріалу при швидкості травлення 10,7 мкм/хв.

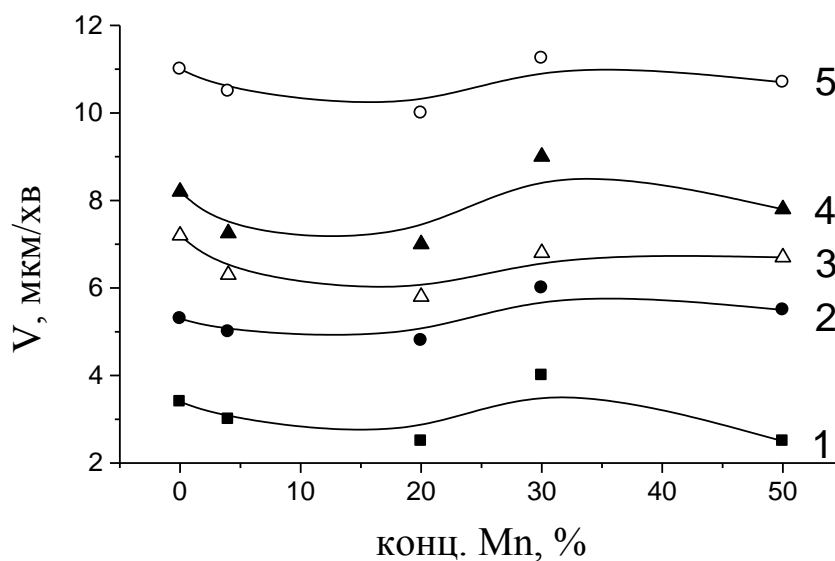


Рис. 3.6. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в розчинах, що містять 3 (1), 6 (2), 9 (3), 12 (4), 15 (5) мас.% I_2 в ДМФА

Побудовані концентраційні залежності для досліджуваних напівпровідникових матеріалів (рис. 3.6) є подібним, тому можна зробити висновок, що швидкість розчинення практично не залежить від вмісту мангану в складі твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Отже, при вмісті в травильних сумішах 9-12 мас. % I_2 в ДМФА швидкість полірування досліджуваних матеріалів складає 5-7 мкм/хв та отримується полірована поверхня. В розчинах із більшим або меншим вмістом іоду в ДМФА поверхня кристалів покривається сірими нальотами, які важко знімаються (для CdTe та $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ така концентрація іоду становить 6 та 15-18 мас. %, а для $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$, $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ і $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ – 18 мас. % I_2).

Кінетичні закономірності процесу розчинення визначали із залежностей швидкостей травлення від швидкості обертання диску в інтервалі $\gamma = 22-122 \text{ хв}^{-1}$ при $T = 297 \text{ К}$ та від температури в інтервалі 283-303 К при $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ в поліруючому розчині, що містив 12 мас. % I_2 в ДМФА. Графіки залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску побудовано в координатах $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$. Як видно з рис. 3.7, а, всі наведені прямі для CdTe і твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ відтинають відрізки на вісі ординат, що вказує на змішаний механізм процесу їх розчинення (швидкість розчинення лімітується як дифузійними, так і кінетичними стадіями процесу). Із температурних залежностей швидкостей травлення, побудованих в координатах $\ln v \sim 1/T$ (рис. 3.7, б) розраховано значення уявної енергії активації (E_a) процесу розчинення цих матеріалів в цьому ж травнику. Встановлено, що вона не перевищує 35 кДж/моль, що свідчить про дифузійний механізм процесу їх розчинення. Можна припустити, що травлення монокристалів CdTe і твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в цих поліруючих травниках відбувається за змішаним механізмом з переважанням дифузійних стадій.

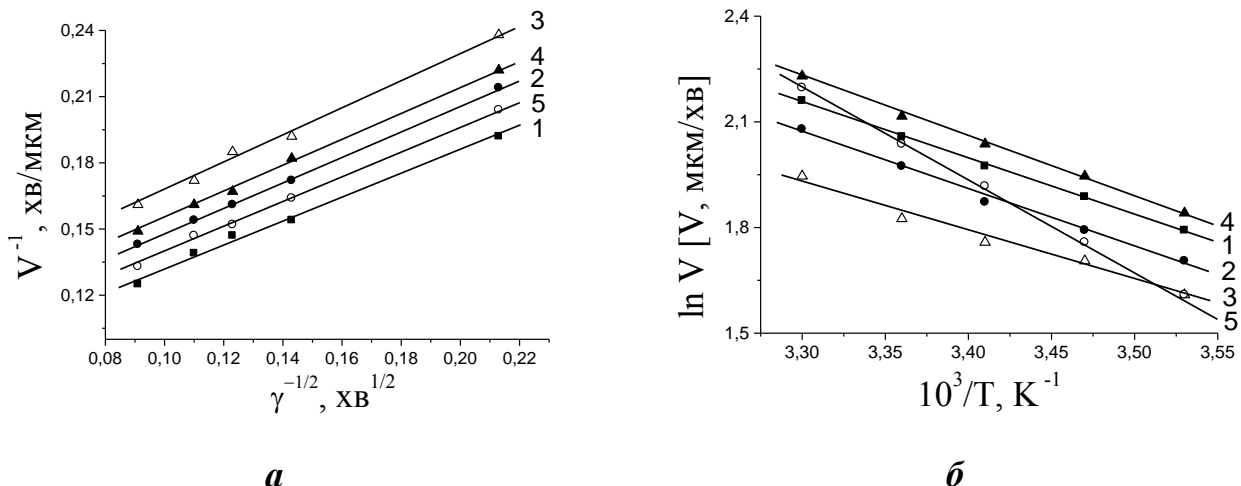


Рис. 3.7. Залежність швидкостей розчинення CdTe (1), $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ (3), $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ (4) та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (5) від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині (12 мас. % I_2 в ДМФА)

3.1.3. Дослідження хімічної взаємодії монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з розчинами системи $\text{I}_2 - \text{HI}$

Концентраційна залежність швидкостей розчинення монокристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ в травильних сумішах $\text{I}_2 - \text{HI}$ представлена на рис. 3.8. Дослідження проводили з використанням установки для ХДП при $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$ та $T = 293 \text{ K}$ в інтервалі концентрацій 3-15 мас.% I_2 в HI. З графіку видно, що швидкість розчинення напівпровідникових матеріалів порівняно невелика і становить 11-16,5 мкм/хв, причому збільшення концентрації йоду в суміші призводить до зростання швидкості травлення. Після обробки цих матеріалів всіма досліджуваними травильними сумішами їх поверхня стає полірованою і якість полірування покращується із збільшенням вмісту йоду в розчинах. Співставлення концентраційних залежностей вказаних монокристалів в досліджуваних травильних сумішах свідчить про їх подібність, що дозволяє зробити припущення про однотипний механізм розчинення цих напівпровідників в сумішах $\text{I}_2 - \text{HI}$. Дослідженнями, проведеними з монокристалами CdTe,

встановлено, що швидкість його травлення в розчинах I_2 – HI становить 11-14,5 мкм/хв, тобто вони подібні до швидкостей розчинення твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Для $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ швидкість полірування в досліджуваній системі знаходиться в межах 11,0-13,5 мкм/хв, яка є найменшою з досліджених напівпровідникових матеріалів, а $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$ розчиняється дещо швидше – з швидкістю 11,8-14,0 мкм/хв. Твердий розчин $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ травиться також швидше, ніж попередні зразки – зі швидкістю 12,5-15,5 мкм/хв, а найбільші швидкості полірування (13,3-16,5 мкм/хв) в розчинах системи I_2 – HI досягаються для кристалів $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$.

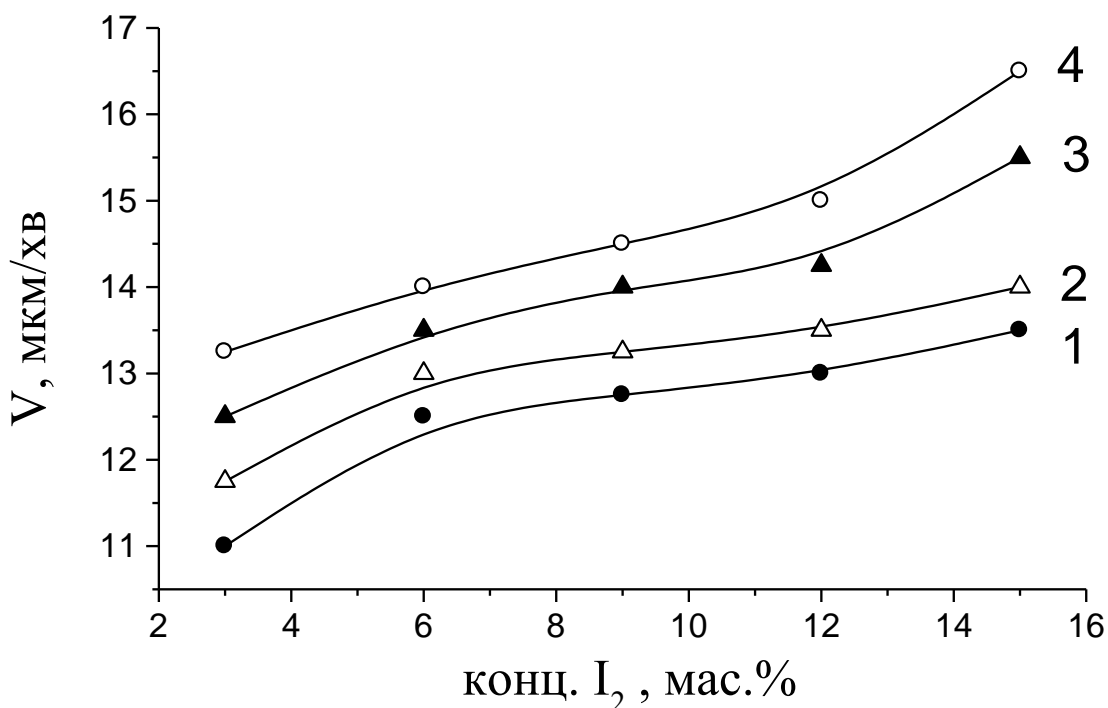


Рис. 3.8. Концентраційні залежності швидкостей розчинення (мкм/хв) $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ (1), $Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te$ (2), $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ (3) та $Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te$ (4) від вмісту I_2 в HI ($T = 293K$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$)

Збільшення вмісту іоду в суміші I_2 – HI також призводить до прискорення швидкості розчинення кадмій телуриду (рис. 3.9). Видно, що збільшення

концентрації окисника в складі травильної суміші значно більше впливає на швидкість травлення CdTe, ніж на твердий розчин $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, тому спостерігається перехрещення ліній **1** та **3**. Це може бути пов'язано із збільшенням твердості при додаванні мангану [5].

Спостерігається також залежність швидкості розчинення від вмісту Mn в твердих розчинах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Виявлено, що із збільшенням вмісту мангану збільшується швидкість їх травлення в сумішах $\text{I}_2 - \text{HI}$, а якість отриманої при цьому поверхні покращується (рис. 3.10.). Полірування CdTe відбувається швидше, ніж у напівпровідників $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з низьким вмістом марганцю $0,04 < x$

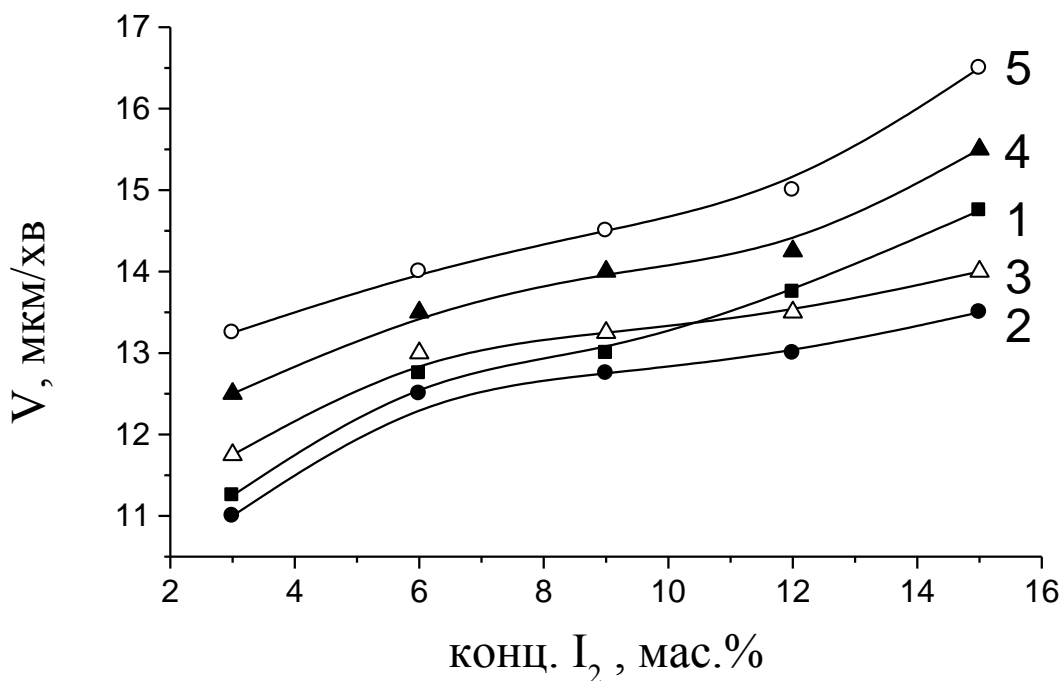


Рис. 3.9. Концентраційні залежності швидкостей розчинення (мкм/хв) CdTe (**1**), $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ (**2**), $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ (**3**), $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ (**4**) та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (**5**) від вмісту йоду в розчині HI ($T = 293\text{K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$)

$< 0,2$, а подальше збільшення концентрації мангану призводить до збільшення швидкості розчинення твердих розчинів. Це явище пов'язано з різною

мікротвердістю вказаних твердих розчинів [5], що зумовлює різні швидкості травлення.

Для дослідження процесів, що протікають при розчиненні CdTe і твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, були проведені кінетичні дослідження і побудовані залежності швидкості травлення напівпровідникових матеріалів (v) від швидкості обертання диску (γ) та температури (T). Залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску будували в координатах $v^{-1}-\gamma^{-1/2}$, а залежності швидкості розчинення від температури – в координатах $\ln v-10^3/T$.

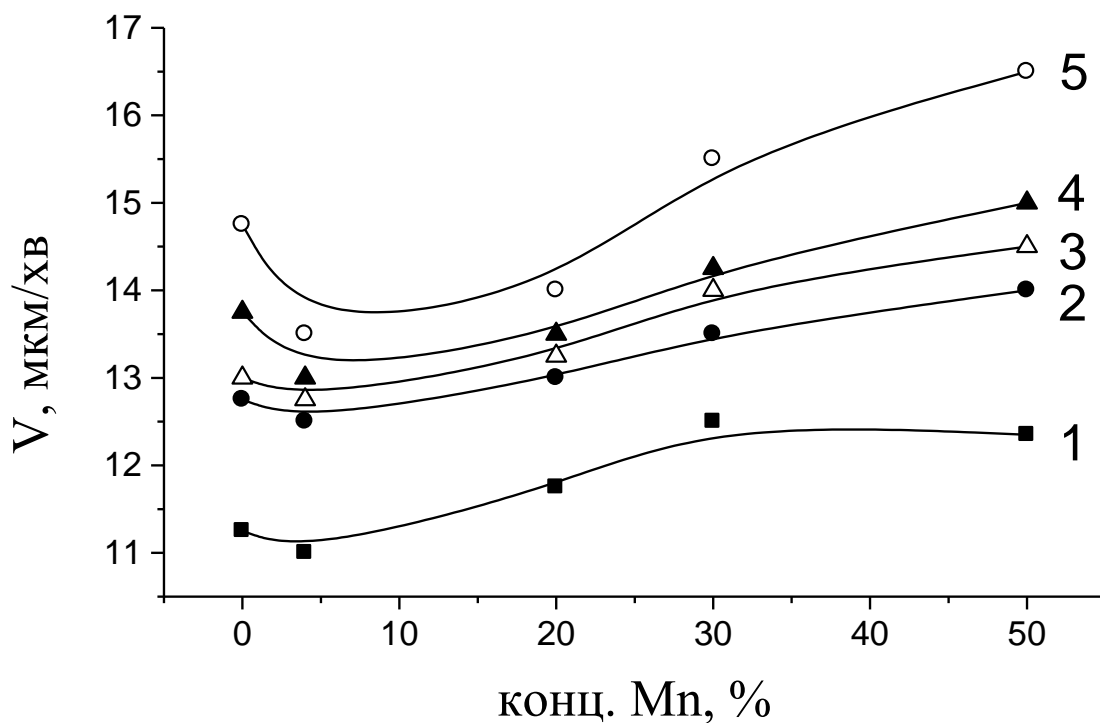


Рис. 3.10. Залежність швидкості розчинення (мкм/хв) CdTe, $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ від вмісту мангану в складі твердих розчинів в травільних композиціях, що містять 3 (1), 6 (2), 9 (3), 12 (4) и 15 (5) мас. % I_2 в НІ

На рис. 3.11, а представлені залежності швидкості розчинення вказаних матеріалів від швидкості обертання диску в розчині, що містить 8 мас.% I_2 в НІ при

293 К. Видно, що розчинення монокристалів відбувається за змішаним механізмом з домінуванням дифузійних стадій процесу розчинення, оскільки відповідні прямі відтинають відрізки на осі ординат. Результати дослідження температурних залежностей (рис. 3.11, б) підтверджують переважання дифузійних стадій в лімітуванні процесів розчинення досліджуваних напівпровідників, оскільки уявні енергії активації, які визначені із температурної залежності в цьому інтервалі температур, не перевищують 30 кДж/моль.

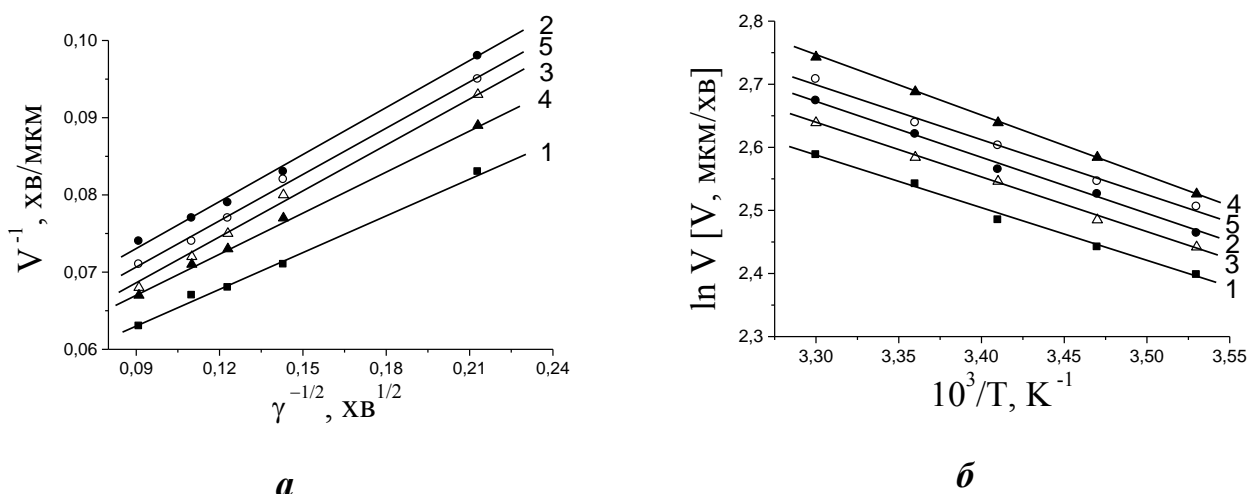


Рис. 3.11. Залежності швидкостей розчинення CdTe (1), Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te (2), Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te (3), Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te (4) та Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te (5) від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині (8 мас. % I₂ в HI)

Висновки до розділу 3

Встановлено характер фізико-хімічної взаємодії CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe з розчинами систем I₂ – розчинник (метанол, диметилформамід, іодидна кислота). Побудовано концентраційні залежності швидкості розчинення напівпровідників та визначено, що в усіх випадках збільшення вмісту іоду в розчиннику призводить до збільшення швидкості розчинення CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe.

Встановлено лімітуючі стадії для процесу полірування досліджуваних напівпровідникових в системах I_2 – розчинник. Як показують залежності від швидкості обертання диску і розрахована з температурних залежностей енергія активації, травлення CdTe та твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в поліруючих сумішах відбувається за змішаним механізмом з переважанням дифузійних стадій.

З'ясовано вплив розчинника на характер взаємодії досліджуваних матеріалів I_2 – розчинник, і показано, що швидкість травлення зростає при заміні розчинників в такій послідовності: *метанол \leq диметилформамід \leq іодидна кислота*.

Встановлено існування областей поліруючих та неpolіруючих розчинів для твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в кожній з досліджених систем. Порівнюючи поліруючі властивості розчинів, виявлено таку залежність: для всіх досліджених напівпровідників найменший діапазон травильних композицій з поліруючими властивостями спостерігається в системі I_2 – ДМФА (при 9-12 мас.% I_2), дещо більша область поліруючих розчинів існує в системі I_2 – CH_3OH (при 8-15 мас.% I_2), а найкращими поліруючими властивостями володіють травники системи I_2 – HI, в якій всі досліджувані суміші є поліруючими.

Виявлено вплив концентрації мангану в складі твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ на швидкість та якість травлення: в усіх випадках швидкість розчинення зростає, а якість полірованої поверхні покращується при збільшенні вмісту мангану в зразках. Спостерігається також збільшення діапазону розчинів, які мають поліруючі властивості, із збільшенням вмісту мангану в зразках $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Отримані результати стали основою для розробки травильних композицій і оптимізації режимів ХДП і ХМП досліджуваних монокристалів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ та CdTe.

РОЗДІЛ 4

РІДКОФАЗНЕ ТРАВЛЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ В ІОДВИДІЛЯЧИХ ТРАВНИКАХ H_2O_2 – HI –РОЗЧИННИК

4.1. Хімічне травлення напівпровідників $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ водними розчинами H_2O_2 – HI

На останніх етапах підготовки напівпровідникових матеріалів використовується хіміко-динамічне полірування. Для сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, в тому числі для CdTe та твердих розчинів на його основі доцільно, застосовувати галогенвиділяючі травники, які містять як окисник гідроген пероксид [50, 100-102]. Серед таких сумішей для ХДП монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ перспективними для використання є іодвиділяючі травильні композиції.

В водних розчинах системи H_2O_2 – HI окисником виступає вільний іод, який утворюється в результаті реакції:



Але в залежності від співвідношення компонентів травильної суміші окисником може бути як іодидна кислота, так і комплексна сполука, яка утворюється при розчиненні іоду в кислоті:



Крім того можливі й інші продукти взаємодії H_2O_2 з іодидною кислотою:



Нами вивчено хімічну взаємодію CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з травниками системи H_2O_2 – HI , причому для досліджень використовували гідроген пероксид двох концентрацій – 30- та 46 %-ну H_2O_2 [103-105]. Для ХДП використовували травники вказаних систем, що були розведені органічними

компонентами: оксалатною, тартратною, лактатною та цитратною кислотами [106-111].

Встановлено, що використання 46 %-ного гідроген пероксиду для хімічного травлення придатний малий діапазон розчинів H_2O_2 – HI (рис. 4.1.) (вміст гідроген пероксиду становить 1-5 об.%). Травильні суміші, які містять понад 5 об. % H_2O_2 в HI стають двофазними, оскільки надлишок іоду, що виділяється, випадає в осад у вигляді губчастої маси [101]. Дослідження проводили при температурі 297К та швидкості обертання диску 82 хв^{-1} .

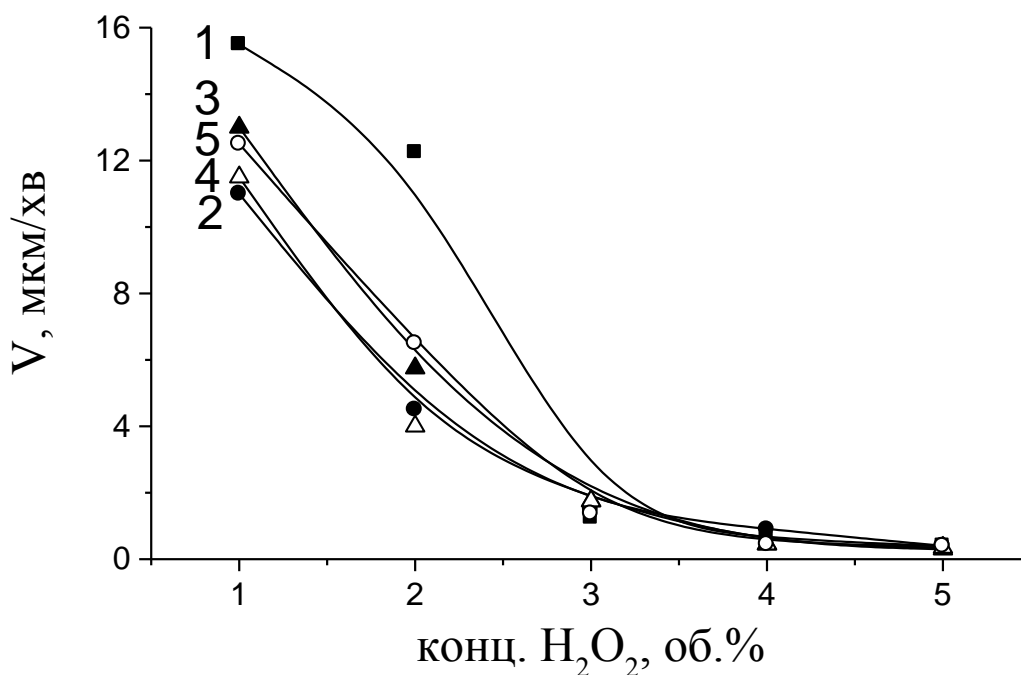


Рис. 4.1. Концентраційна залежність швидкостей розчинення (мкм/хв) CdTe (1), $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ (3), $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ (4) та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (5) ($T = 297\text{K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) в водних розчинах (46%-ний H_2O_2 – HI)

Встановлено, що підвищення вмісту H_2O_2 в складі травника веде до зменшення швидкості травлення для всіх досліджуваних зразків. Використання травильної суміші з вмістом понад 3 об. % H_2O_2 призводить до формування поверхні з сірим або чорним нальотом та пасивації (процес розчинення різко

сповільнюється і майже припиняється), а швидкості розчинення при цьому перебувають в межах 1-4 мкм/хв. Для зразків CdTe , $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ розчини, що містять 1-2 об. % H_2O_2 , формують поліровану поверхню, а швидкості травлення дорівнюють 4-16 мкм/хв. На поверхні $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ утворюються круглі ямки травлення при 2 об. % H_2O_2 в НІ, що, можливо, пов'язано з вимиванням з поверхні мангану.

Використання 30%-ного H_2O_2 дає кращі результати, оскільки окисник є більш розведеним, і кількість іоду, яка виділяється, стає контрольованішою, при цьому вміст H_2O_2 може сягати 10 об. % в НІ (рис. 4.2). Видно, що максимальні

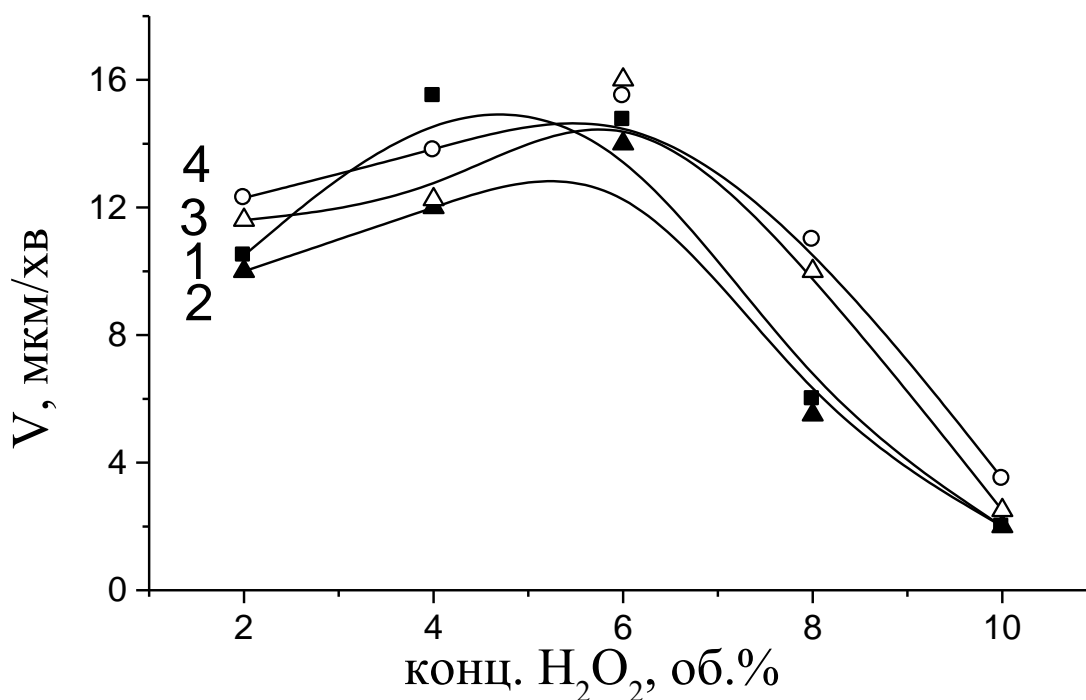


Рис. 4.2. Концентраційна залежність швидкостей розчинення (мкм/хв) CdTe (1), $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ (3) та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (4) ($T = 297\text{K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) в водних розчинах (30%-ний H_2O_2 – НІ)

швидкості травлення для твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ спостерігаються при вмісті пергидролю 6 об. %, а для CdTe – при 4 об. % H_2O_2 . Це може бути пов'язано з

більшою твердістю твердих розчинів [5]. Для напівпровідників $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ травильні суміші з концентрацією 2-8 об. % 30 %-ного H_2O_2 формують поліровану поверхню з швидкостями розчинення 11-16 мкм/хв. Полірування $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ та CdTe може проводитись розчинами, де вміст H_2O_2 дорівнює 2-6 об. % H_2O_2 (при $v = 9-15$ мкм/хв). Після обробки розчинами складу (в об. %): $(8 \text{ H}_2\text{O}_2 + 92 \text{ HI})$ на поверхні кристалів $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ та CdTe утворюються круглі ямки травлення, а швидкість травлення становить 5-6 мкм/хв.

Як впливає з аналізу рис. 4.1 та 4.2, травлення монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ у водних розчинах H_2O_2 – HI з двома дослідженими концентраціями окисника H_2O_2 призводить до формування різних за якістю поверхонь, що вказує на необхідність подальшого дослідження характеру та механізму розчинення цих напівпровідників. Крім того, іодвиділяючі травильні суміші на основі гідроген пероксиду мають області розчинів, що володіють поліруючими властивостями і які можуть бути використані для ХДП досліджуваних зразків. Погіршення якості обробленої поверхні пов'язано з надлишком продуктів реакцій **1** та **3** в розчині, що можна уникнути додаванням до травильної суміші органічних розчинників. Розведення травників системи H_2O_2 – HI дозволяє контролювати швидкості розчинення монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ та CdTe , регулюючи концентрацію вільного іоду в суміші. Тому додавання органічних розчинників проводиться з метою отримання якісної полірованої поверхні та контролювання швидкості розчинення напівпровідникових кристалів.

4.2. Хімічне травлення напівпровідників $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ водними розчинами 46%-ний H_2O_2 – HI – оксалатна кислота ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)

У зв'язку з тим, що для експериментів використовували окисник двох концентрацій – 30- та 46 %-ний H_2O_2 , за результатами вищенаведених досліджень

ми вибрали два різних концентраційних інтервали розчинів, в яких травильні композиції H_2O_2 – HI –розчинник були гомогенними, а швидкості травлення монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ не падали до нульових значень (рис. 4.3).

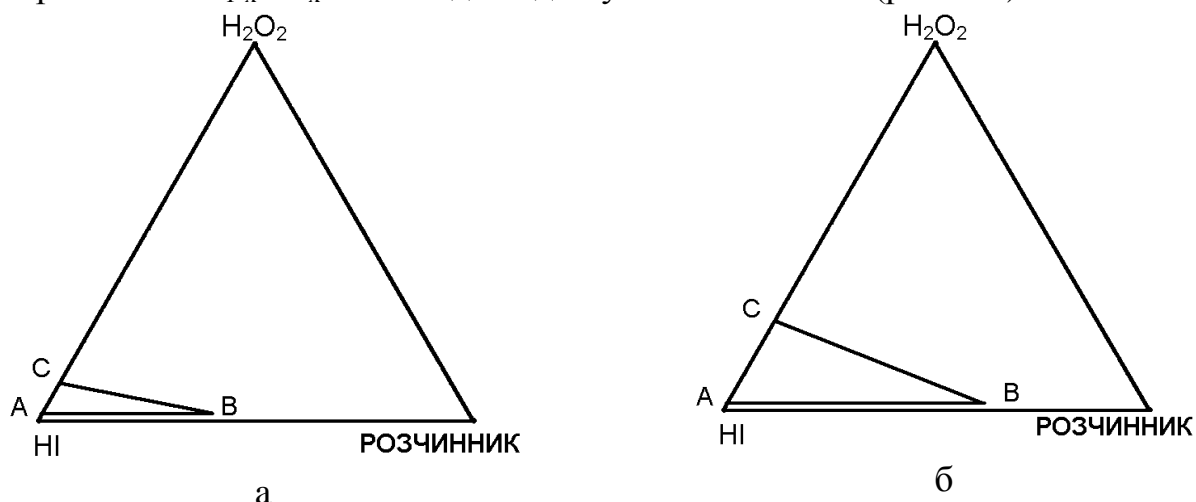


Рис. 4.3. Досліджуваний концентраційний інтервал водних розчинів H_2O_2 – HI –розчинник при використанні 46 %- (а) та 30 %-ного H_2O_2 (б) при об'ємному співвідношенні компонентів H_2O_2 : HI :розчинник у вершинах А, В, С відповідно: (а) – А – 1 : 99 : 0; В – 1 : 69 : 30; С – 5 : 95 : 0; (б) – А – 2 : 98 : 0; В – 2 : 38 : 60; С – 10 : 90 : 0

Для формування травильних композицій H_2O_2 – HI –розчинник розчинниками нами було обрано водні розчини органічних кислот, а саме: 9 %-ну оксалатну, 27 %-ну тартратну, 80 %-ну лактатну та 20 %-ну цитратну кислоти. Для всіх експериментів використовували 43%-ну HI .

Монокристали CdTe. Вивчення взаємодії CdTe з розчинами системи (46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) проводили в концентраційному інтервалі із співвідношенням компонентів в (об. %) : (1-5) H_2O_2 : (69-99) HI : (0-30) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (рис. 4.4) при $T = 297\text{K}$ та $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$. Виявлено області розчинів з поліруючими, селективними та неполіруючими властивостями. Швидкість розчинення CdTe в досліджуваних розчинах змінюється від 1 до 14 мкм/хв. Максимальні значення швидкості розчинення спостерігаються в травниках з найбільшим вмістом HI – біля кута А концентраційного трикутника. Збільшення в травильній суміші вмісту

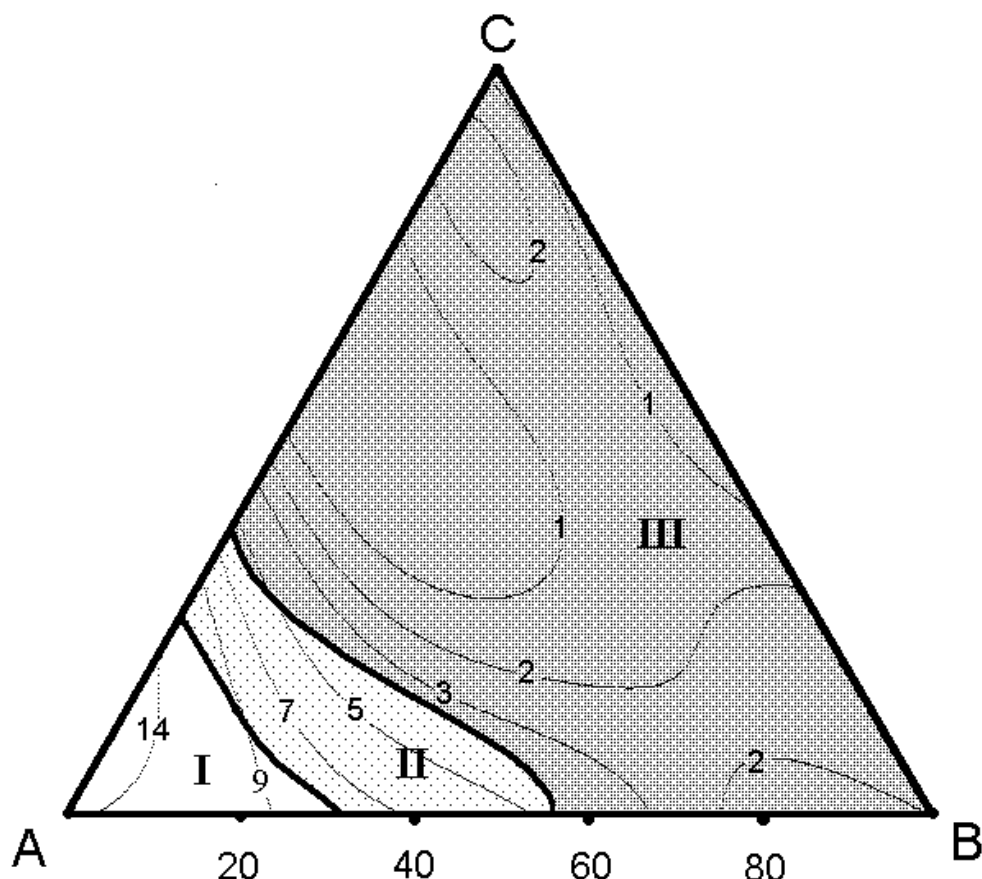


Рис. 4.4. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe ($T = 297\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (46%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) у вершинах А, В, С відповідно: А – 1 : 99 : 0; В – 1 : 69 : 30; С – 5 : 95 : 0. (області поліруючих – I, селективних – II і неpolіруючих розчинів – III)

H_2O_2 понад 3 об. % та $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ понад 15 об. % призводить до пасивування поверхні, що супроводжується утворенням сірого нальоту, а швидкість розчинення CdTe при цьому становить 1-3 мкм/хв. В травниках із вмістом (в об. %): (1-3) H_2O_2 : (84-98) HI : (7-15) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ відбувається селективне травлення, і на блискучій поверхні зразків утворюються круглі ямки травлення, а швидкість розчинення дорівнює 4-9 мкм/хв. Після обробки CdTe розчинами складу (в об. %): (1-2) H_2O_2 : (98-99) HI : (0-7) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ поверхня стає полірованою, а швидкість полірування при цьому сягає 9-14 мкм/хв.

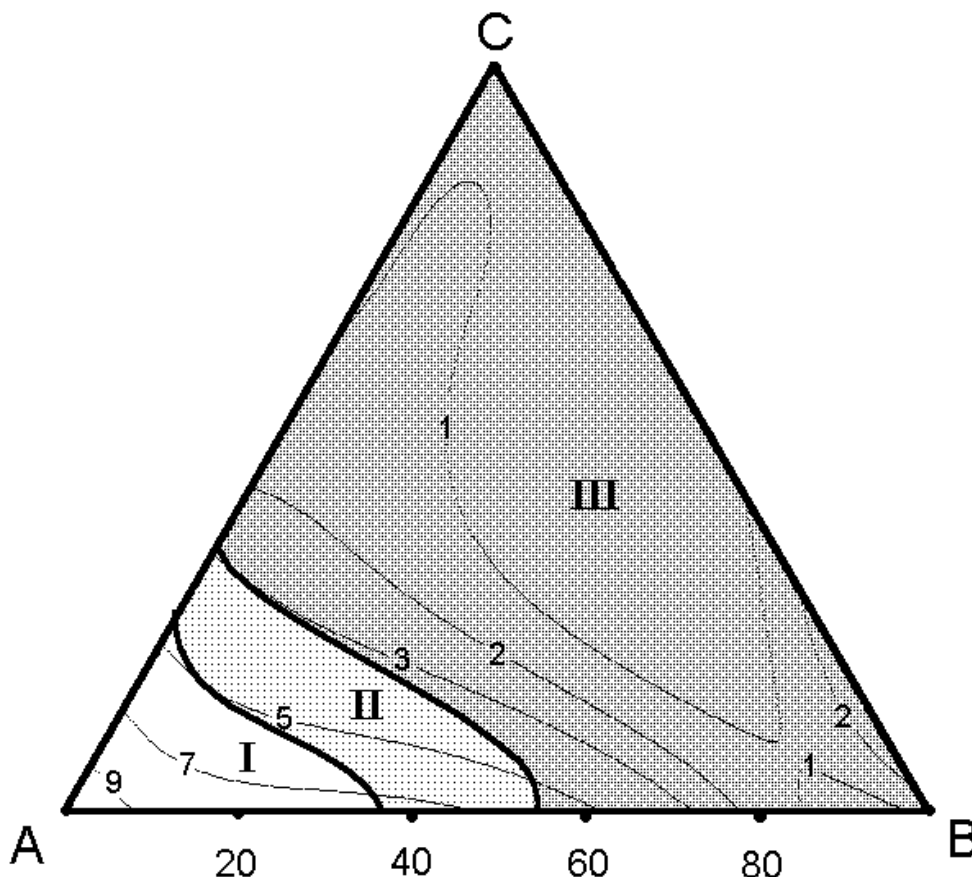


Рис. 4.5. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (46%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) у вершинах **А**, **В**, **С** відповідно: **А** – 1 : 99 : 0; **В** – 1 : 69 : 30; **С** – 5 : 95 : 0.

(поліруючі – I, селективні – II і неполіруючі розчини – III)

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$. На рис. 4.5 наведено діаграму “склад травника – швидкість травлення” $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ у водних розчинах системи H_2O_2 – HI – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Видно, що швидкість травлення твердого розчину у вказаних сумішах знаходиться в межах 1-9 мкм/хв. Збільшення вмісту H_2O_2 призводить до сповільнення процесу травлення, причому якість обробки поверхні погіршується. При вмісті 2-3 об. % H_2O_2 на поверхні з’являються круглі ямки травлення (область II), а подальше збільшення вмісту окисника пасивує процес розчинення і на поверхні зразка утворюється сірий наліт (область III).

Введення в травильну композицію органічного компонента (оксалатної кислоти) сповільнює швидкість взаємодії досліджуваного матеріалу аж до

пасивації при концентрації $C_2H_2O_4$ понад 20 об. %. Вміст $C_2H_2O_4$ від 10 до 20 об. % призводить до селективного травлення, а на поверхні $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ утворюються круглі ямки травлення (швидкість травлення 3-7 мкм/хв).

Для полірування твердого розчину $Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te$ можна використовувати травильні композиції складу (в об. %): (1-2) H_2O_2 : (89-99) HI : (0-10) $C_2H_2O_4$, швидкості травлення в яких дорівнюють 5-9 мкм/хв (*область Л*). Після обробки вказаними розчинами зразок необхідно промити в 0,5 М розчині натрій тіосульфату та великій кількості дистильованої води.

Твердий розчин $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$. Концентраційна залежність швидкості розчинення $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ в іодвиділяючих розчинах системи $H_2O_2 - HI - C_2H_2O_4$ (рис. 4.6) побудована з використанням математичного планування на симплексах. Як і в попередніх випадках, із збільшенням вмісту окисника в системі швидкість розчинення напівпровідника зменшується з 9 до 1 мкм/хв, а якість поверхні погіршується від полірованої ($v = 4-9$ мкм/хв) до пасивованої, коли на поверхні утворюється сірий наліт. Також виявлено область розчинів з вмістом гідроген пероксиду 2-3 об. %, які утворюють на поверхні зразка круглі ямки травлення ($v = 3-7$ мкм/хв).

При використанні водного розчину оксалатної кислоти як розчинника збільшення її вмісту сповільнює швидкість травлення. При малих вмістах (0-10 об. % $C_2H_2O_4$) поверхня $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ стає полірованою, а швидкість розчинення дорівнює 7-9 мкм/хв. Вміст розчинника в травильній суміші понад 22 об. % призводить до пасивації поверхні напівпровідника.

Для полірування поверхні $Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te$ з швидкостями травлення 4-9 мкм/хв, можуть бути використані розчини системи $H_2O_2 - HI - C_2H_2O_4$ з вмістом компонентів відповідно (в об. %): (1-2) H_2O_2 : (89-99) HI : (0-10) $C_2H_2O_4$. Для цього використовується ХДП при температурі 297 К та швидкості обертання диску 82 хв^{-1} , після чого пластини обробляють розчином натрій тіосульфату та великою кількістю дистильованої води. Для селективного травлення пропонуються

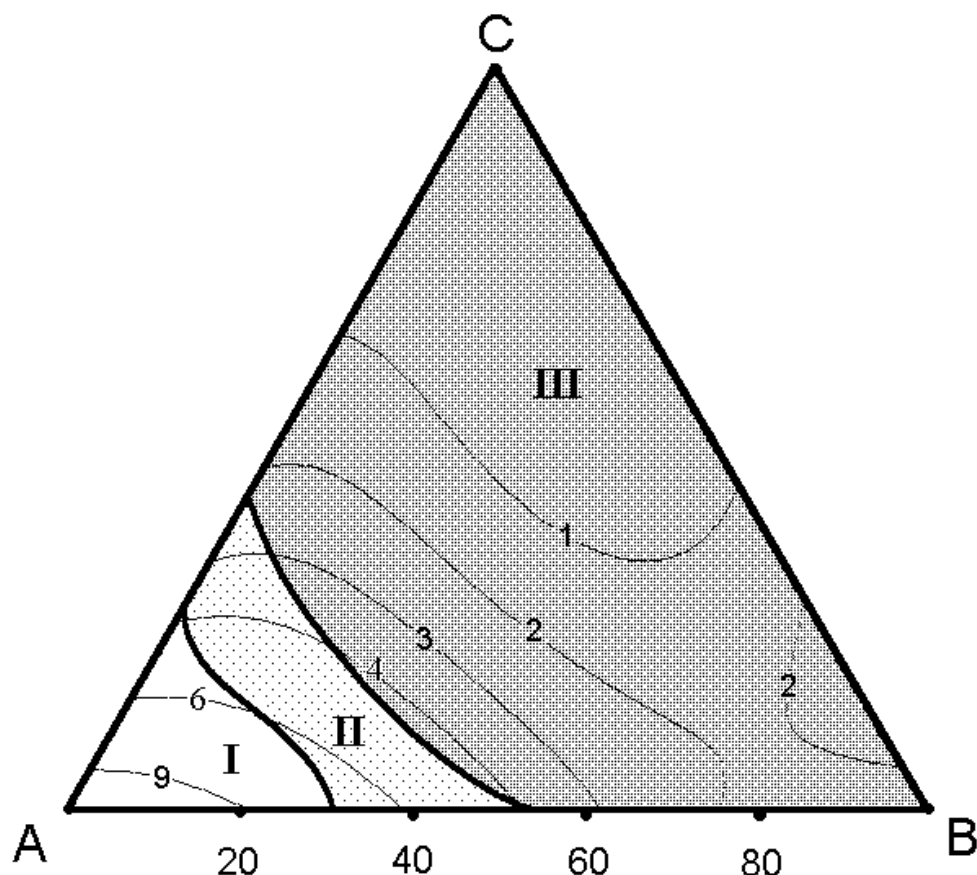


Рис. 4.6. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (46%-ний H_2O_2 : HI : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 1 : 99 : 0; **B** – 1 : 69 : 30; **C** – 5 : 95 : 0.
(поліруючі – I, селективні – II і неполіруючі розчини – III)

травильні композиції складу в (об. %): (1-3) H_2O_2 : (77-98) HI : (10-22) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ зі швидкостями травлення 3-7 мкм/хв.

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. Результати досліджень взаємодії $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ з розчинами системи H_2O_2 – HI – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ представлені на рис. 4.7 Проаналізувавши поверхню однакових швидкостей розчинення видно, що швидкості взаємодії перебувають в межах 1-12 мкм/хв, а максимальними швидкостями травлення володіють розчини, збагачені іодидною кислотою.

Додавання водного розчину оксалатної кислоти в травильну суміш призводить до сповільнення швидкостей травлення, а якість поверхні зразків

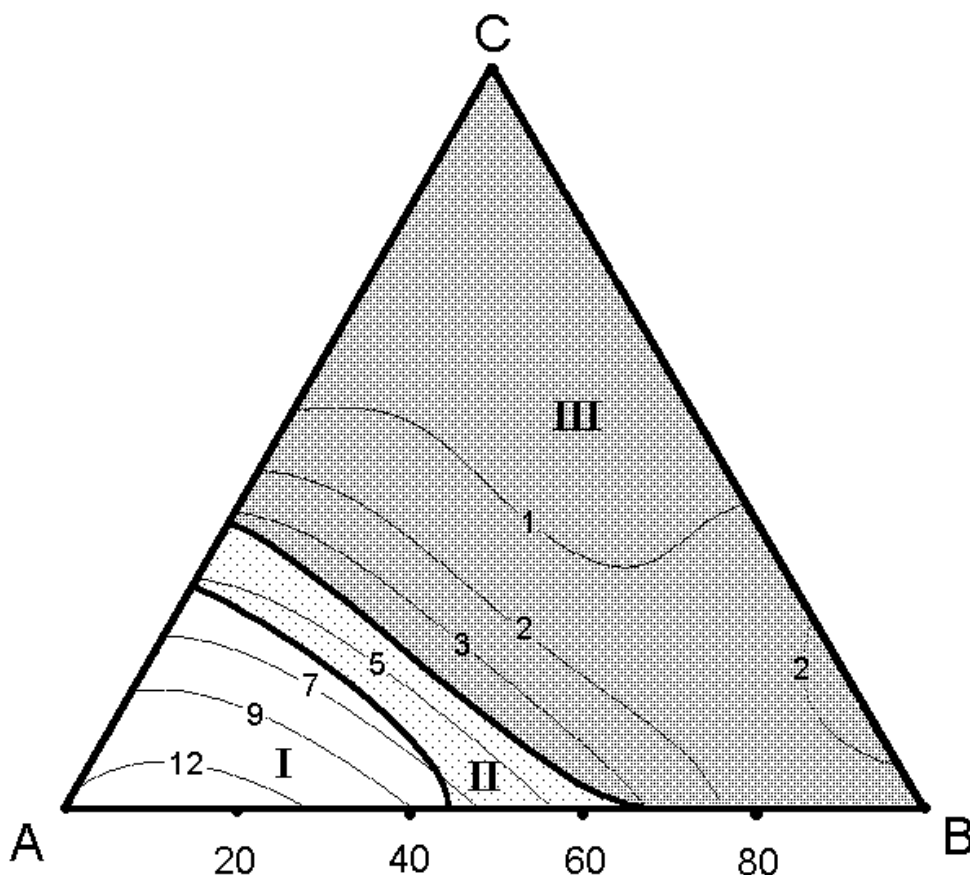


Рис. 4.7. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (46%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 1 : 99 : 0; **B** – 1 : 69 : 30; **C** – 5 : 95 : 0.
(поліруючі – I, селективні – II і неполіруючі розчини – III)

погіршується. Травильні композиції з концентрацією органічної кислоти 0-15 об. % $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ мають поліруючі властивості. Суміші з вмістом 15-20 об. % $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ характеризуються селективністю, а на поверхні твердого розчину утворюються круглі ямки травлення (швидкість розчинення приблизно 5 мкм/хв). Подальше збільшення вмісту органічного компонента в розчині знижує швидкість травлення до 2 мкм/хв, що пов'язано з пасивацією поверхні через утворення на ній сірого нальоту.

Збільшення вмісту H_2O_2 в складі травильного розчину теж сповільнює швидкість розчинення $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$, і при концентрації 5 об. % H_2O_2 швидкість

травлення доходить майже до нуля. Якщо збільшити вміст гідроген пероксиду понад 5 об. %, то іод, який виділяється, не в змозі розчинитися в суміші, і травильна композиція стає двофазною. Таким чином, розчини з низькими швидкостями травлення (0,5-4) мкм/хв, які утворюють на поверхні твердого розчину $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ сірий наліт і не придатні до використання, мають склади (в об. %): (1-5) H_2O_2 : (69-97) HI : (20-30) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Для полірування досліджуваного напівпровідника можуть бути використані розчини системи H_2O_2 – HI – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ з вмістом компонентів (в об. %): (1-2) H_2O_2 : (84-99) HI : (0-15) $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, в яких швидкість полірування становить 6-12 мкм/хв. Виявлено залежність швидкості травлення твердих розчинів від вмісту мангану в його складі: із збільшенням вмісту мангану швидкість взаємодії зростає від 9 до 12 мкм/хв., а діапазон складів травильних композицій, які володіють поліруючими властивостями, також збільшується, що видно з наведених діаграм (*область І*) у порівнянні з кадмій телуридом.

Порівнюючи характер взаємодії CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ спостерігаємо велику подібність в розташуванні областей розчинів з різною дією на поверхню цих матеріалів та ізолій швидкостей травлення. Кадмій телурид має дещо вищі швидкості розчинення (1-14 мкм/хв), ніж тверді розчини $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Обробку вказаних напівпровідників рекомендується проводити при $T = 297 \text{ K}$ та швидкості обертання диску 82 хв^{-1} , а після травлення зразки необхідно промивати в 0,5 М розчині $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та великою кількістю дистильованої води.

4.3. Взаємодія твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з травильними композиціями H_2O_2 – HI –тартратна кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)

Використання травильних композицій цієї системи дає можливість спостерігати кінетичні особливості взаємодії твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в момент утворення атомарного іоду. Гідроген пероксид в суміші виступає

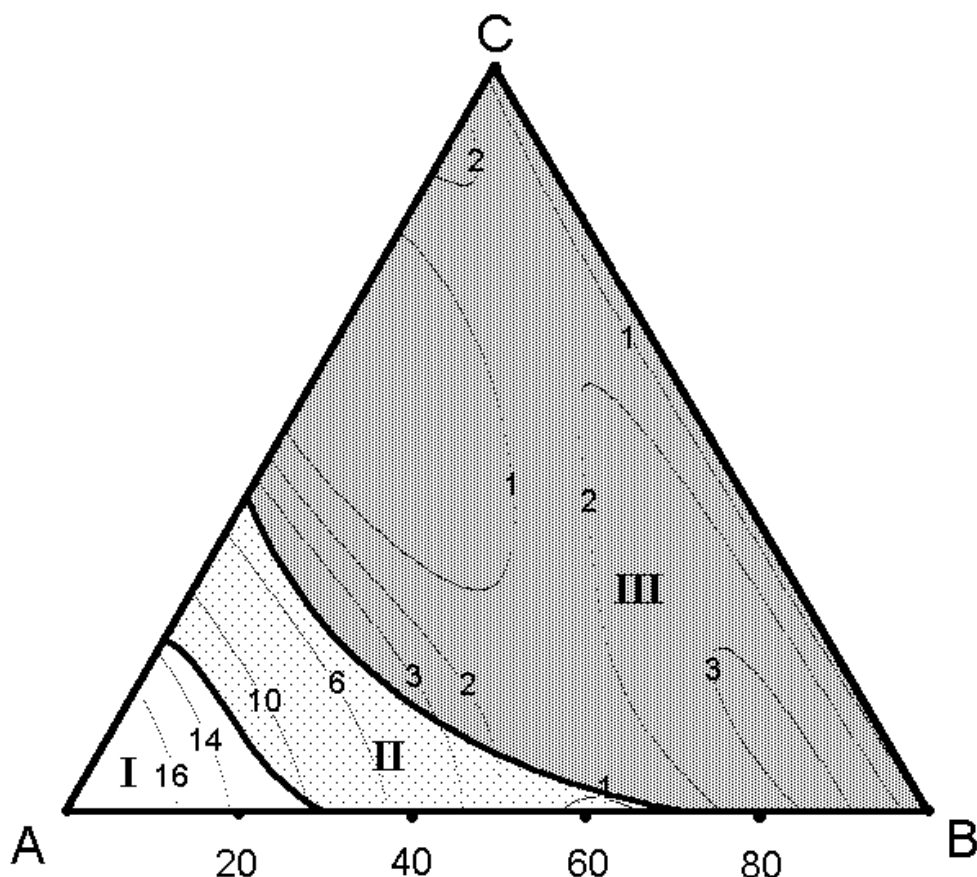


Рис. 4.8. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe ($T = 297\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (46%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 1 : 99 : 0; **B** – 1 : 69 : 30; **C** – 5 : 95 : 0. (області поліруючих – **I**, селективних – **II** і неpolіруючих розчинів – **III**)

окисником іодидної кислоти, а тартратна кислота як органічний компонент є розчинником утвореного іоду (разом з іодидною кислотою). Використання 27 %-ного водного розчину тартратної кислоти в даному випадку обумовлено більшою густиною в порівнянні з водним розчином оксалатної кислоти. Дослідження проводили з використанням 46 %-ного H_2O_2 в концентраційному інтервалі (рис. 4.3, а) при співвідношенні компонентів H_2O_2 : HI : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ у вершинах трикутника **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 1 : 99 : 0; **B** – 1 : 59 : 40; **C** – 5 : 95 : 0), а також 30 %-ного H_2O_2 при об'ємному співвідношенні H_2O_2 : HI : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ у вершинах трикутника **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 2 : 98 : 0; **B** – 2 : 38 : 60; **C** – 10 : 90 : 0 (рис. 4.3, б).

4.3.1. Розчинення монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ травильними композиціями 46 %-ний H_2O_2 – HI –тарtratна кислота

Монокристали CdTe . Результати експериментальних досліджень взаємодії CdTe з травильними композиціями H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ представлені на рис. 4.8. Видно, що швидкість травлення CdTe в розчинах даної системі знаходиться в межах від 1 до 16 мкм/хв. В досліджуваних композиціях можна виділи суміші, які володіють поліруючими властивостями (*область I*), селективністю (*область II*) та неpolіруючі травники (*область III*). Розчини з високим вмістом в їх складі гідроген пероксиду та $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, які утворюють на поверхні CdTe чорний наліт, характеризуються низькими швидкостями взаємодії – 1-3 мкм/хв. Селективне травлення відбувається в розчинах складів (в об. %): (1-3) H_2O_2 : (74-97) HI : (12-25) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ з утворенням на поверхні зірчастих ямок травлення та швидкістю травлення 1-13 мкм/хв. Для полірування CdTe можливе використання травильних сумішей із співвідношенням компонентів (в об. %): (1-2) H_2O_2 : (89-99) HI : (0-10) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ зі швидкостями розчинення 13-16 мкм/хв.

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$. Взаємодія твердого розчину $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ з сумішами H_2O_2 – HI –тарtratна кислота (рис 4.9) відбувається подібно до його взаємодії з кадмій телуридом. Швидкість травлення в досліджуваному інтервалі концентрацій становить 1-11 мкм/хв. Використання травників з високим вмістом 46 %-ого H_2O_2 та тарtratної кислоти призводить до утворення на поверхні напівпровідника сірого нальоту.

Селективне травлення в сумішах складу (в об. %): (1-3) H_2O_2 : (74-97) HI : (12-25) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ формує на зразках круглі ямки травлення при швидкості взаємодії 1-7 мкм/хв. Полірування поверхні $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ зі швидкостями 4-11 мкм/хв досягається після обробки травниками системи 46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ із вмістом компонентів (в об. %): (1-2) H_2O_2 : (87-99) HI : (0-12) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

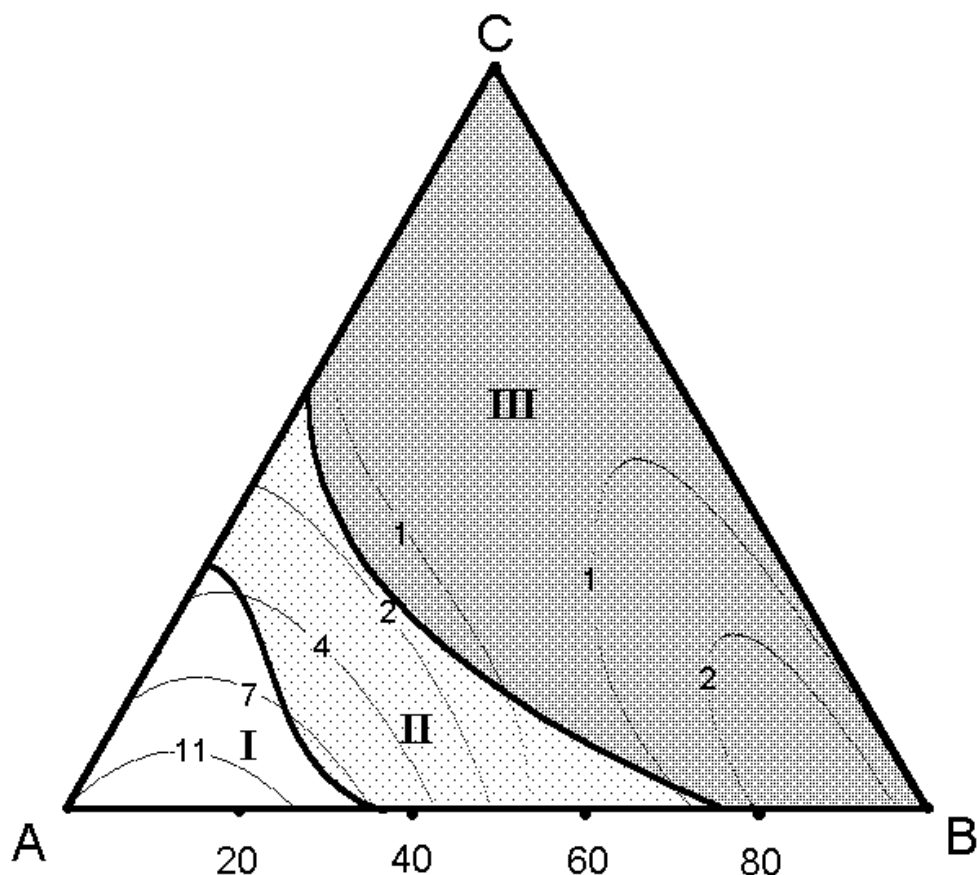


Рис. 4.9. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (46%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 1 : 99 : 0; **B** – 1 : 69 : 30; **C** – 5 : 95 : 0.
(поліруючі – I, селективні – II і неpolіруючі розчини – III)

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$. В твердих розчинах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ кристалічна ґратка має однакову будову і майже не відрізняється в безперервному ряді твердих розчинів [2]. З цієї причини взаємодія $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ з травильними сумішами системи H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ дуже подібна до розчинення зразків $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$, що видно з рис. 4.10. Відмінністю є дещо вищі швидкості травлення $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ при розведенні органічним розчинником травильної суміші, що пов'язано із зменшенням міцнісних характеристик цих кристалів у порівнянні з $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ [5].

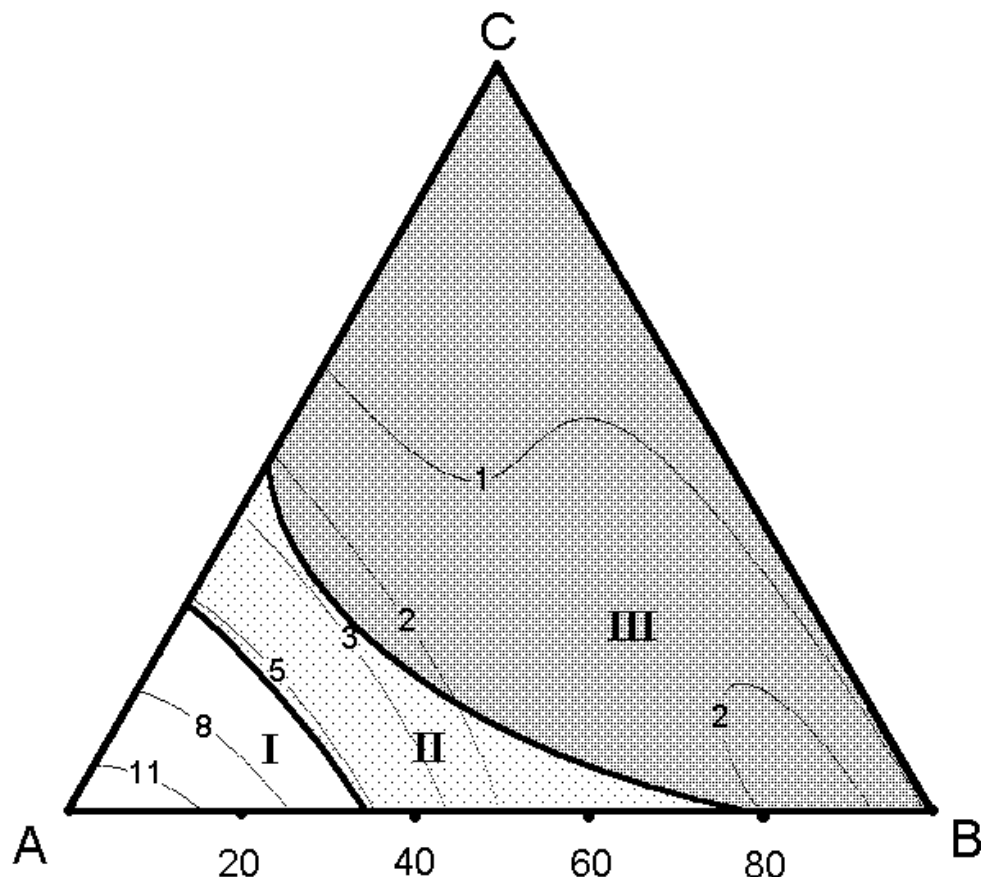


Рис. 4.10. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (46%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) у вершинах **А**, **В**, **С** відповідно: **А** – 1 : 99 : 0; **В** – 1 : 69 : 30; **С** – 5 : 95 : 0.
(поліруючі – I, селективні – II і неpolіруючі розчини – III)

Так, в області поліруючих розчинів (I) швидкість полірування $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ дорівнює 6-11 мкм/хв, в області селективних (область II) – 2-5 мкм/хв, і 1-2 мкм/хв в сумішах, що володіють неpolіруючими властивостями (область III).

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$. На рис. 4.11 представлена залежність швидкості взаємодії $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ від складу травильних композицій H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Швидкість розчинення твердого розчину $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ в досліджуваному інтервалі концентрацій дорівнює 1-9 мкм/хв. Травники складів відповідно (в

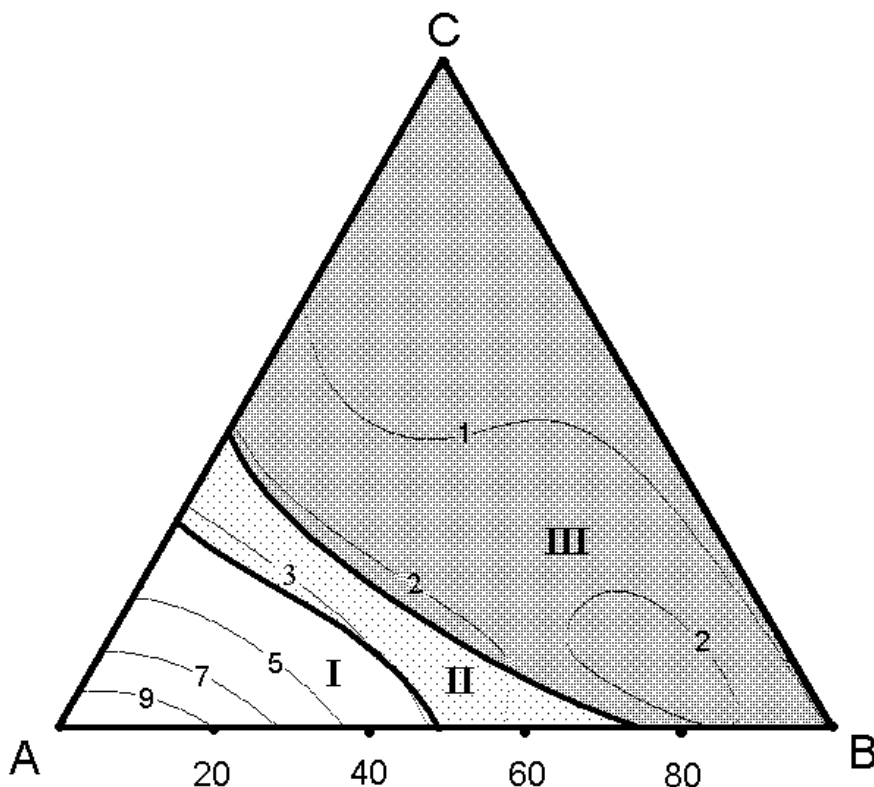


Рис. 4.11. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (46%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) у вершинах **А**, **В**, **С** відповідно: **А** – 1 : 99 : 0; **В** – 1 : 69 : 30; **С** – 5 : 95 : 0. (поліруючі – I, селективні – II і неpolіруючі розчини – III)

об. %): (1-2) H_2O_2 : (85-99) HI : (0-14) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ розчиняють цей напівпровідник з швидкістю 3-9 мкм/хв., причому поверхня зразка стає полірованою.

Композиції складу відповідно (в об. %): (1-3) H_2O_2 : (84-98) HI : (15-20) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ взаємодіють з $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ зі швидкістю 2-3 мкм/хв та утворюють на поверхні напівпровідника круглі ямки травлення меншого діаметру, ніж у твердих розчинах з нижчим вмістом Mn.

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. Травильні композиції системи H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ розчиняють $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ з швидкістю (1-11) мкм/хв (рис. 4.12) З рис. 4.12 видно, що введення в травник тартратної кислоти сповільнює швидкість розчинення, причому погіршується і якість поверхні.

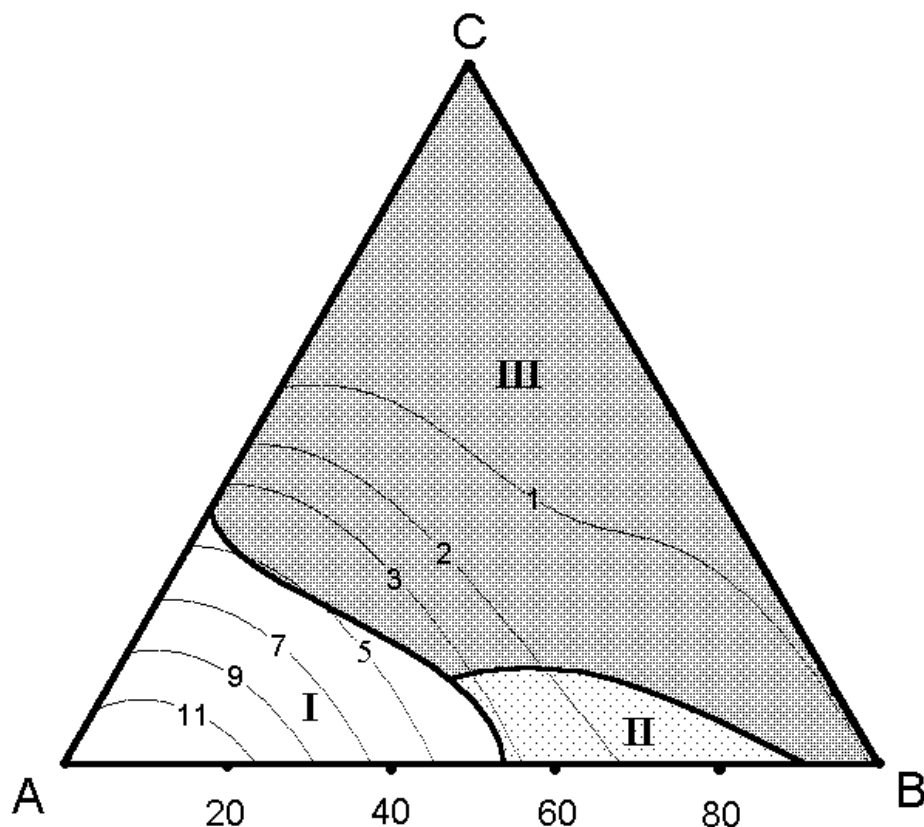


Рис. 4.12. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (46%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 1 : 99 : 0; **B** – 1 : 69 : 30; **C** – 5 : 95 : 0.

(поліруючі – I, селективні – II і неpolіруючі розчини – III)

Спочатку на поверхні напівпровідника утворюються круглі ямки травлення, а подальше збільшення вмісту $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ в травильній суміші призводить до утворення на поверхні сірого нальоту. Додавання до іодидної кислоти гідроген пероксиду теж сповільнює швидкість розчинення, і коли вміст 46 %-ного H_2O_2 перевищує 3 об. %, підкладка покривається сірим нальотом і пасивується.

Для полірування твердого розчину $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ можуть бути використані суміші із співвідношенням (в об. %): (1-2) H_2O_2 : (84-99) HI : (0-15) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ з швидкістю травлення 5-11 мкм/хв.

Порівнюючи швидкості травлення CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в розчинах системи 46 %-ний H_2O_2 –HI– $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ бачимо, що швидкість травлення збільшується в ряді напівпровідникових сполук:



4.3.2. Розчинення монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ травильними композиціями 30 %-ний H_2O_2 –HI–тарtratна кислота

Оскільки при використанні 46 %-ного H_2O_2 діапазон розчинів системи H_2O_2 –HI– $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, які володіють поліруючими властивостями, досить незначний, і швидкості травлення перебувають у вузьких межах, нами було проведено дослідження з використанням менш концентрованого розчину окисника іодидної кислоти, а саме пергідролу (30 %-ного H_2O_2). Зменшення концентрації H_2O_2 , і, відповідно, атомарного іоду, що виділяється, збільшує діапазон поліруючих розчинів та сприяє значному покращенню якості полірування.

Монокристали CdTe. На рис. 4.13 представлено концентраційну залежність швидкостей травлення CdTe в розчинах 30 %-ний H_2O_2 –HI– $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Видно, що поліруючі суміші складу (в об. %): (2-6) H_2O_2 : (53-98) HI : (0-45) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, займають більше половини всього дослідженого інтервалу(рис. 4.13, *область І*). Швидкість полірування зразків CdTe перебуває в межах від 4 мкм/хв (в розчинах, збагачених $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ та збіднених H_2O_2) до 15 мкм/хв (в травильних композиціях з середнім вмістом пергідролу). Швидкість селективного травлення є нижчою в порівнянні з травниками, які містять 46 %-ний H_2O_2 , і становить 2-8 мкм/хв, при цьому на поверхні з'являються круглі або зірчасті ямки травлення. В розчинах, збагачених на пергідроль і з малим вмістом $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, на поверхні CdTe утворюється сірий наліт а швидкості травлення не перевищують 2 мкм/хв.

Для поліруючого розчину, що має склад (об. %): (4 H_2O_2 + 81 HI + 15 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) побудована залежність швидкості травлення від швидкості обертання диску (рис.

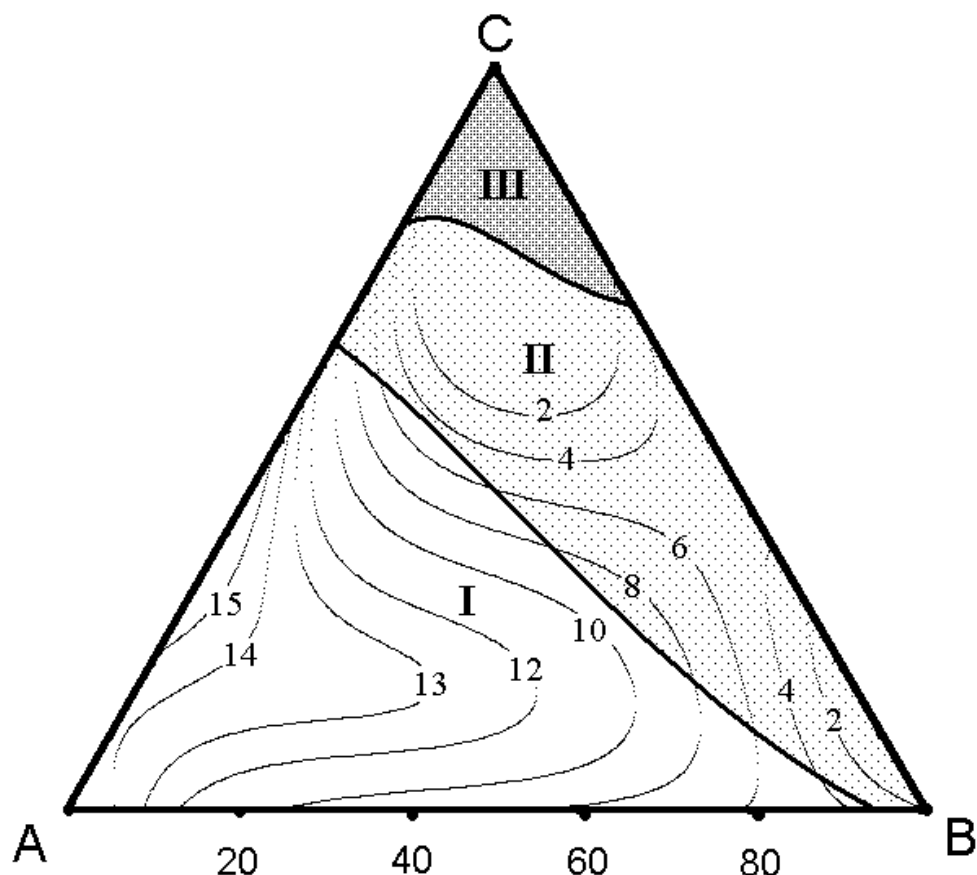


Рис. 4.13. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe ($T=297\text{ K}$, $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (30%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) у вершинах А, В, С відповідно: А – 2 : 98 : 0; В – 2 : 38 : 60; С – 10 : 90 : 0 (області поліруючих – І, селективних – ІІ і неpolіруючих розчинів – ІІІ)

4.14, а). Встановлено, що полірування CdTe відбувається лімітуванням дифузійними стадіями процесу розчинення, оскільки відповідна пряма екстраполюється в початок координат. Це підтверджує експериментально визначене значення уявної енергії активації процесу травлення, яке було розраховано з температурної залежності (рис. 4.14, б), і становить 7,3 кДж/моль.

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$. Концентраційну залежність швидкостей травлення $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ в розчинах системи 30 %-ний H_2O_2 : HI : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ показано на рис. 4.15. Видно, що швидкості розчинення мають дещо вищі значення

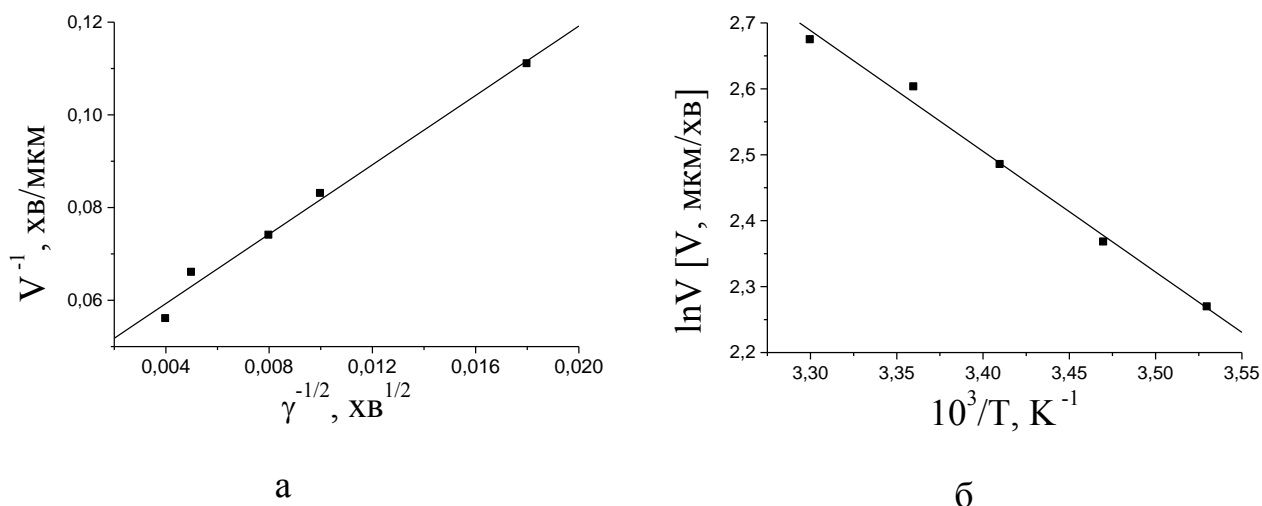


Рис. 4.14. Залежність швидкості розчинення CdTe від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (**а**) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (**б**) в розчині на основі пергідролю (в об. %): $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

порівняно із застосуванням 46 %-ного H_2O_2 і становлять 2-14 мкм/хв . Використання пергідролю як окисника сприяє розширенню меж поліруючих травників та покращенню стану оброблюваної поверхні. Полірування твердого розчину $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ відбувається з швидкістю 4-14 мкм/хв в сумішах з вмістом компонентів відповідно (в об. %): (2-6) H_2O_2 : (53-98) HI : (0-45) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. На поверхні матеріалу утворюються круглі ямки травлення зі швидкістю розчинення 2-10 мкм/хв після взаємодії з селективними розчинами складу (в об. %): (2-8) H_2O_2 : (38-94) HI : (45-60) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

Для одного поліруючого розчину на основі пергідролю складу (в об. %): $(4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$ побудована залежність швидкості травлення від швидкості обертання диску (рис. 4.16, а). Пряма цієї залежності проходить через початок координат, тому можна зробити висновок, що процес розчинення має дифузійний характер. Дослідження температурної залежності швидкості розчинення $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ (рис. 4.16, б) дало можливість обрахувати уявну енергію активації процесу: вона дорівнює $E_a = 8,2 \text{ кДж/моль}$, що підтверджує висновок про дифузійний механізм процесу розчинення.

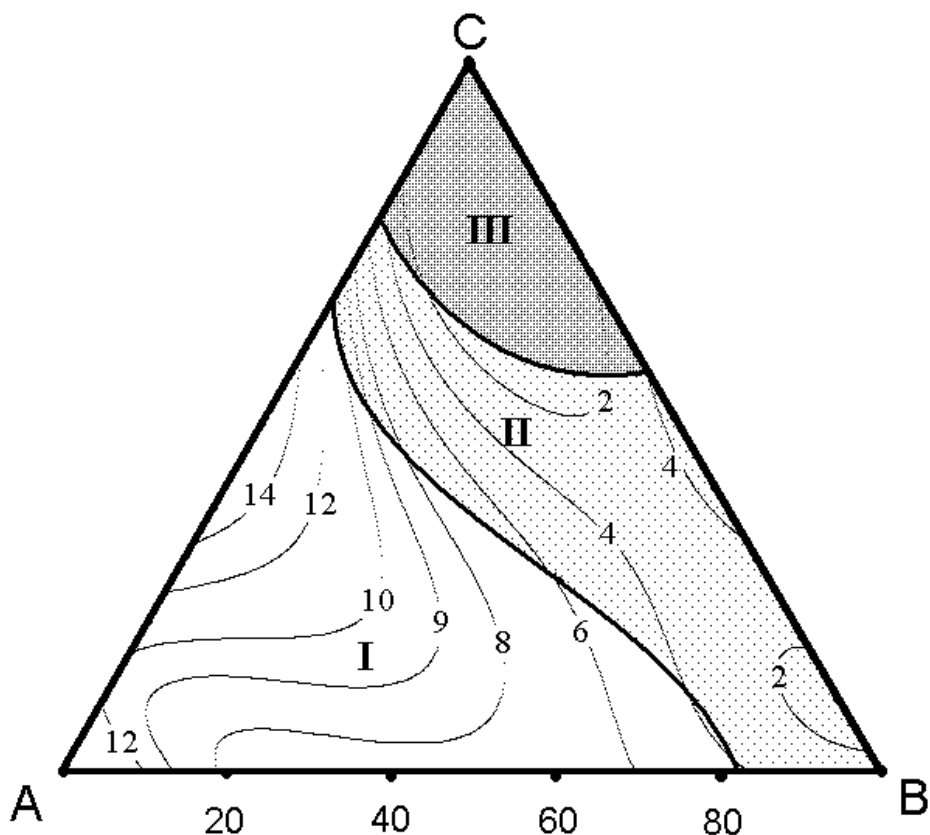


Рис. 4.15. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (30%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) у вершинах **А**, **В**, **С** відповідно: **А** – 2 : 98 : 0; **В** – 2 : 38 : 60; **С** – 10 : 90 : 0.

(поліруючі – I, селективні – II і неполіруючі розчини – III)

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$. Концентраційна залежність швидкостей розчинення монокристалів $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ в сумішах 30%-ний H_2O_2 – HI –тартратна кислота наведено на рис. 4.17. Розчини, які володіють поліруючими властивостями (область I) мають склади (в об. %): (2-6) H_2O_2 : (43-98) HI : (0-55) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (полірують поверхню зразків $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ зі швидкістю 2-15 мкм/хв.). Збільшення вмісту органічного компонента в складі травильної суміші призводить до утворення на поверхні напівпровідника дрібних круглих ямок травлення. Швидкість селективного травлення твердого розчину $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ сумішами

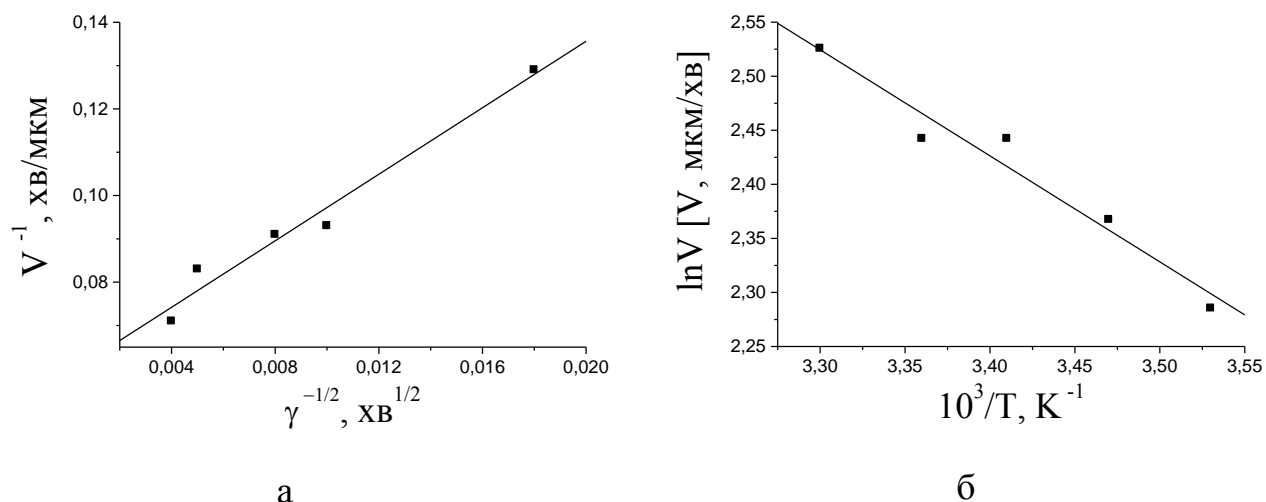


Рис. 4.16. Залежність швидкості розчинення $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині на основі пергідролу (в об. %): $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

області II становить 2-15 мкм/хв. Висока концентрація H_2O_2 сповільнює швидкість розчинення напівпровідника до 2-8 мкм/хв, а на поверхні зразка з'являється сірий наліт. Для травильної композиції складу (в об. %): $(4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$, яка формує поліровану поверхню напівпровідника $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$, на рис. 4.18, а представлена залежність швидкості розчинення зразків від швидкості обертання диску. Цю пряму можна екстраполювати в початок координат, що свідчить про лімітування процесу розчинення досліджуваного матеріалу дифузійними стадіями. Значення уявної енергії активації, що було розраховано з температурної залежності кінетики розчинення $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$ (рис. 4.18, б), становить 7,1 кДж/моль, що теж свідчить про дифузійний механізм полірування даного твердого розчину.

Твердий розчин $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$. Діаграму “склад травника – швидкість травлення” $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ водними розчинами 30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ наведено на (рис. 4.19). Травильні композиції цієї системи, що містять в складі 30 %-ний гідроген пероксид, більш придатні для полірування $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$, оскільки в цьому випадку збільшується кількість травильних сумішей з поліруючими

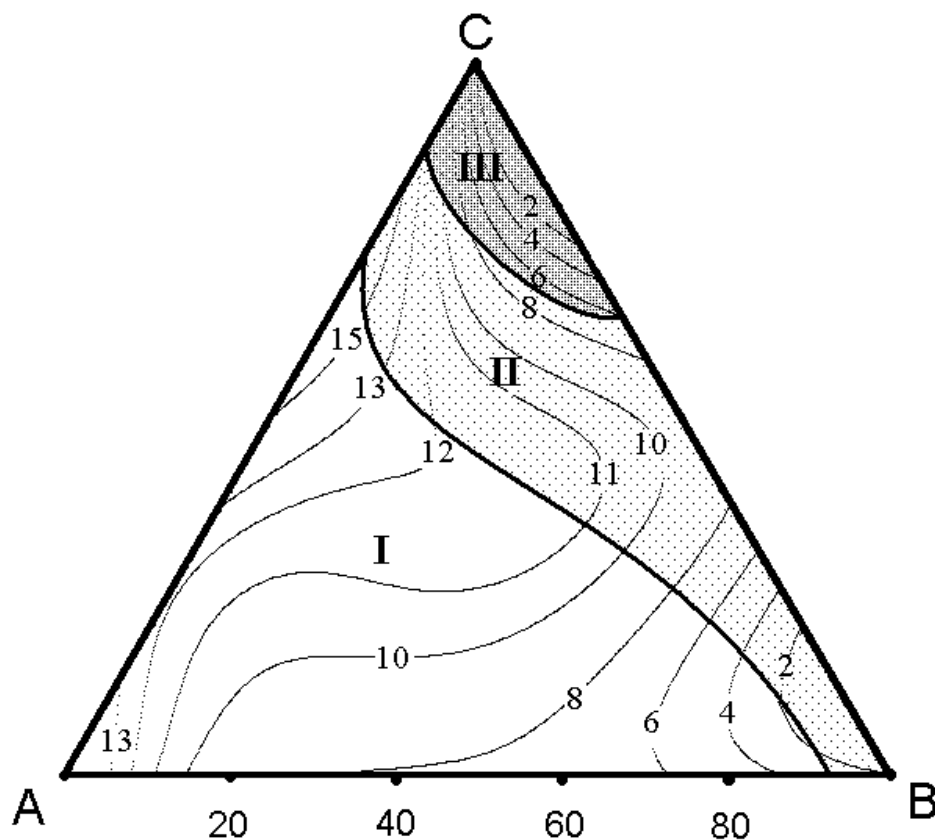


Рис. 4.17. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ ($T=297\text{ K}$, $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (30%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 2 : 98 : 0; **B** – 2 : 38 : 60; **C** – 10 : 90 : 0. (поліруючі – I, селективні – II і неpolіруючі – розчини III)

властивостями (при $v = 4\text{--}14\text{ мкм/хв}$). Спостерігається сповільнення швидкості розчинення напівпровідника із збільшенням вмісту тартратної кислоти в складі травильної композиції. Поверхня твердого розчину $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ починає пасивуватись ($v = 2\text{--}4\text{ мкм/хв}$) і покриватись сірим нальотом після обробки розчинами з вмістом пергідролю вище 8 об. % (область III). Після травлення підкладок селективними травниками (область II) з вмістом компонентів (в об. %): (2-8) H_2O_2 : (38-92) HI : (0-60) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ на їх поверхні з'являються дрібні круглі ямки травлення, а $v = 2\text{--}10\text{ мкм/хв}$. Полірування поверхні $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ відбувається

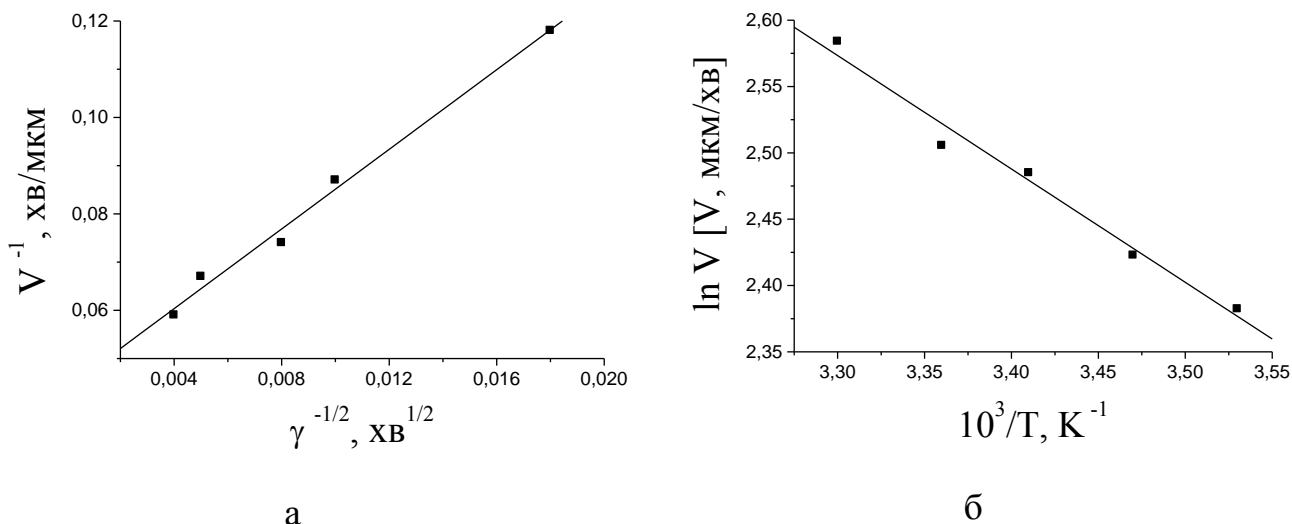


Рис. 4.18. Залежність швидкості розчинення $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині на основі пергідролу (об. %): $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

в результаті обробки напівпровідника травильним сумішами з області I, що містять (в об. %): (2-7) H_2O_2 : (48-98) HI : (0-50) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

Для встановлення обмежуючих стадій швидкості полірування досліджуваного матеріалу в поліруючому розчині складу (в об. %): ($4\text{H}_2\text{O}_2 + 81\text{HI} + 15\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) були вивчені кінетичні закономірності залежності швидкості розчинення. Оскільки пряма залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску (рис. 4.20, а) прямує в початок координат, то це свідчить про обмеження розчинення напівпровідника дифузійними стадіями. Температурна залежність процесу травлення, побудована в координатах $\ln v \sim 1/T$ (рис. 4.20, б), дала можливість розрахувати значення уявної енергії активації (E_a), яка дорівнює $5,8 \text{ кДж/моль}$. Отже, можна зробити висновок, що в даній травильній композиції швидкість полірування зразка обмежується дифузійними стадіями процесу розчинення.

Швидкості взаємодії монокристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з травниками системи 30 %-ний H_2O_2 – HI –тартратна кислота перебувають у вузьких межах (1-15 мкм/хв.). При цьому існує залежність швидкості травлення зразків від

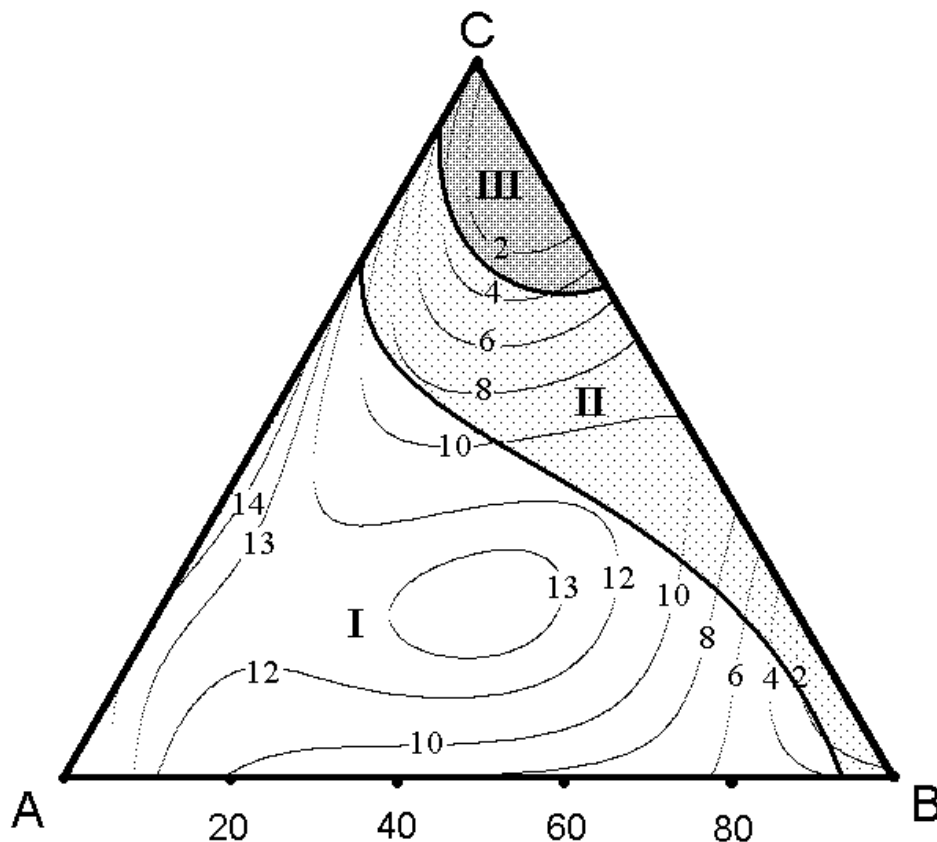


Рис. 4.19. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ ($T=297\text{ K}$, $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (30 %-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 2 : 98 : 0; **B** – 2 : 38 : 60; **C** – 10 : 90 : 0. (поліруючі – I, селективні – II і неpolіруючі розчини – III)

вмісту Mn в їх складі – швидкість розчинення зменшується в ряду:



З аналізу вищенаведених результатів видно, що в травильних сумішах систем H_2O_2 – HI –тарtratна кислота спостерігається подібність кінетики розчинення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ і використання гідроген пероксиду різної концентрації не змінює залежність швидкості травлення напівпровідників від вмісту мангану в їх складі. Так, незначна концентрація мангану в складі твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ призводить до сповільнення швидкості їх травлення, а збільшення вмісту Mn понад 30 ат. % починає прискорювати розчинність зразка.

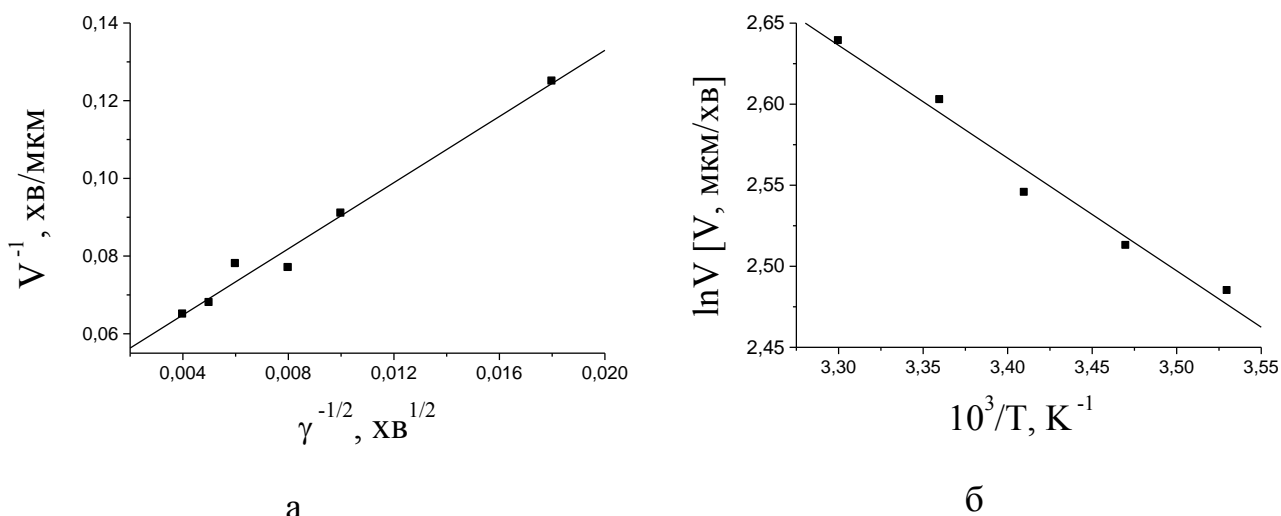


Рис. 4.20. Залежність швидкості розчинення $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині на основі пергідролію (в об. %): $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

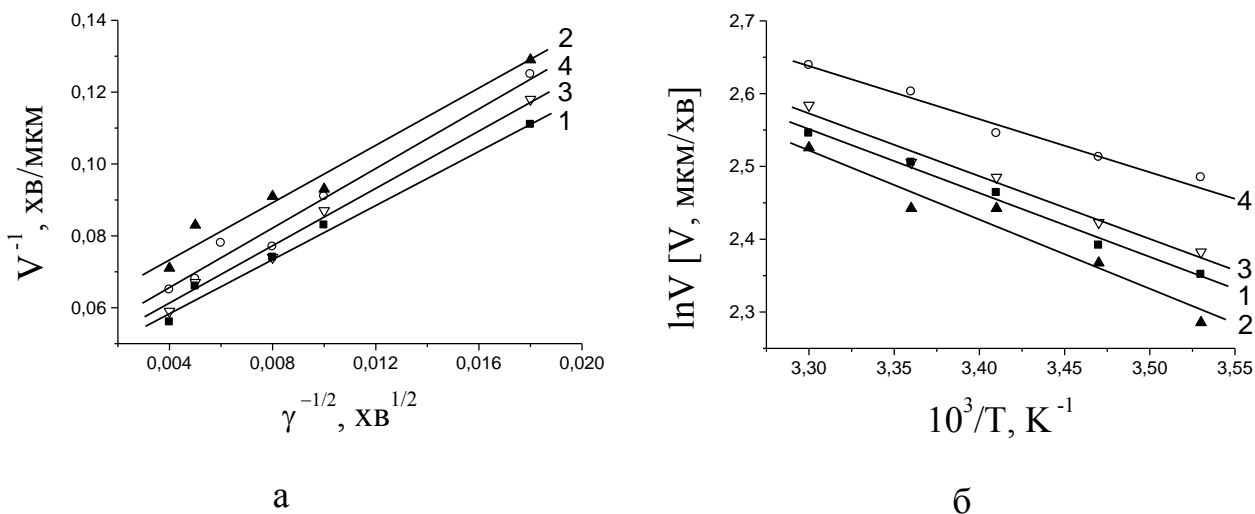


Рис. 4.21. Залежність швидкості розчинення CdTe (1), $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$ (3) та $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ (4) від швидкості перемішування ($T = 293 \text{ K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині на основі пергідролію (в об. %): $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

Для твердих розчинів на основі CdTe розміри областей поліруючих травників на діаграмах збільшуються із збільшенням марганцю в їх складі (область I рис. 4.8-4.13, 4.15, 4.17, 4.19).

Порівнюючи залежності швидкості розчинення (рис. 4.21) досліджуваних напівпровідників від швидкості обертання диску та температури видно, що вони подібні, а процес полірування твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в розчинах системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ відбувається за лімітування дифузійними стадіями.

Таким чином встановлено, що використання 30 %-ного H_2O_2 в складі травильних композицій дозволяє отримати більш якісну поверхню досліджуваних напівпровідників у порівнянні з 46 %-ним H_2O_2 , причому швидкість полірування в цьому випадку легше контролювати.

4.4. Хімічне розчинення $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в травильних сумішах 30 %-ний $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ –лактатна кислота ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)

Введення в іодвиділяючі розчини на основі $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ водного розчину лактатної кислоти, яка має велику в'язкість, дозволяє в деякій мірі контролювати виділення вільного іоду, який підводиться до поверхні $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ під час хіміко-динамічного травлення. Таким чином, можна контролювати і швидкість розчинення досліджуваних зразків. Як окисник 43 %-ної іодидної кислоти використовували 30%-ний гідроген пероксид, а як комплексоутворюючий агент і модифікатор в'язкості – 80 %-ну лактатну кислоту. Дослідження проводили в розчинах концентраційного інтервалу, приведеному на рис. 4.3, б, з об'ємним співвідношенням компонентів системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ у вершинах трикутника А, В, С відповідно: А – 2 : 98 : 0; В – 2 : 38 : 60; С – 10 : 90 : 0.

Монокристали CdTe. За допомогою методу математичного планування на симплексах побудована діаграма (рис. 4.22), де представлено поверхні однакових швидкостей розчинення CdTe в травильних сумішах $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI--C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Видно, що розведення травильних розчинів лактатною кислотою монотонно сповільнює швидкість травлення напівпровідника з 14 до 4 мкм/хв, при цьому спостерігається покращення якості поверхні, що обробляється. Найвищі

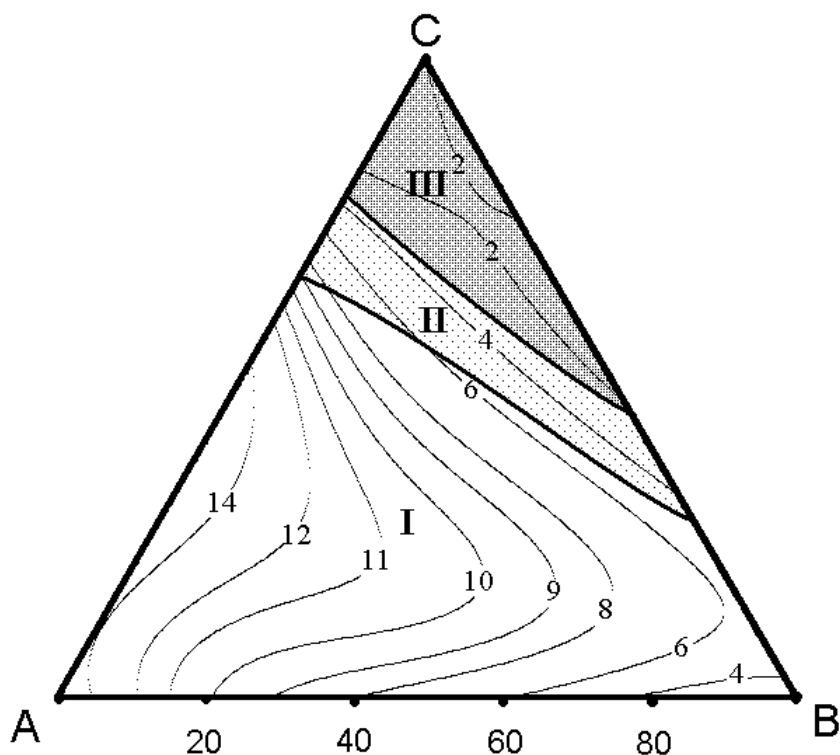


Рис. 4.22. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe ($T = 297\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (30%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) у вершинах **А**, **В**, **С** відповідно: **А** – 2 : 98 : 0; **В** – 2 : 38 : 60; **С** – 10 : 90 : 0.
(поліруючі – I, селективні – II і неполіруючі розчини – III)

швидкості розчинення – до 14 мкм/хв – спостерігаються в розчинах H_2O_2 – HI , які містять 4 об. % H_2O_2 . В той же час, збільшення вмісту окисника в розчині теж сповільнює швидкість взаємодії з кристалом CdTe до 2 мкм/хв, але погіршує якість поверхні. Селективні розчини зі складами (в об. %): (6-8) H_2O_2 : (59-92) HI : (0-35) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ утворюють на поверхні зразка круглі ямки травлення (*область II* на рис. 4.22). Кристали CdTe поліруються зі швидкістю 4-14 мкм/хв розчинами *області I* з об'ємним вмістом компонентів (в об. %): (2-6) H_2O_2 : (38-98) HI : (0-60) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Один з таких розчинів із співвідношенням (в об. %): ($4\text{H}_2\text{O}_2 + 81\text{HI} + 15\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) був використаний для встановлення залежності кінетики розчинення кристалу від швидкості обертання диску. З рис. 4.23 видно, що процес полірування CdTe розчинами цієї системи лімітується дифузійними стадіями. За даними

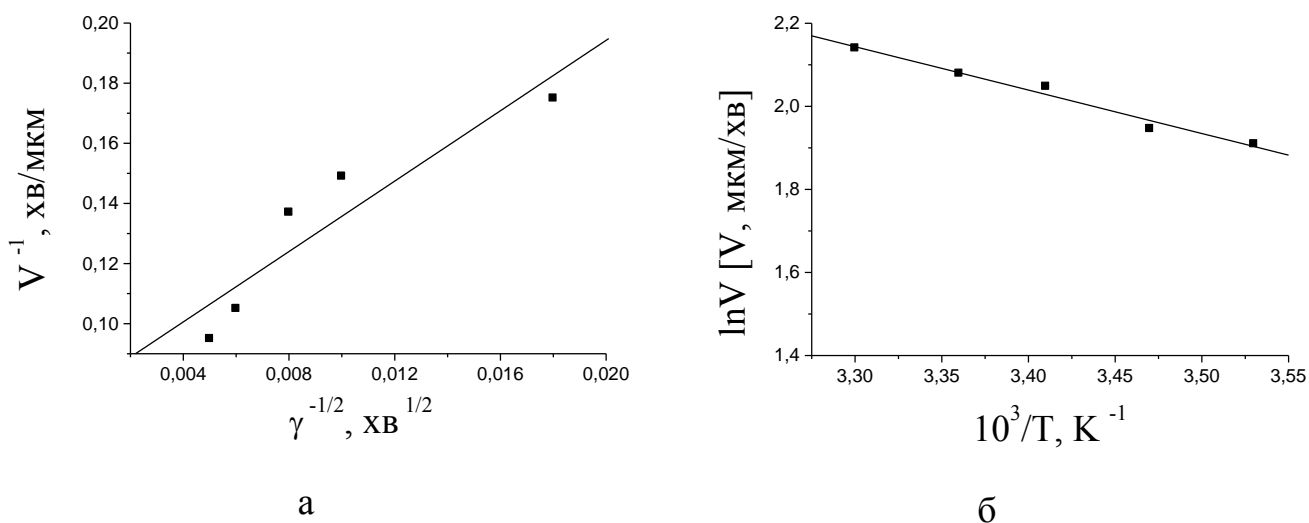


Рис. 4.23. Залежність швидкості розчинення CdTe від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині на основі пергідролу (об. %): $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

температурної залежності взаємодії зразка з цим розчином обрахована уявна енергія активації. Її значення дорівнює $8,7 \text{ кДж/моль}$, що теж свідчить про дифузійних характер полірування CdTe.

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$. Як видно з наведеної на рис. 4.24 діаграми, в травильних композиціях (30 %-ний H_2O_2 –HI–лактатна кислота) відбувається розчинення матеріалу з поверхні $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ зі швидкістю 2-14 мкм/хв. Травники з максимальним вмістом органічної кислоти (60 об. % $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) сповільнюють швидкість полірування напівпровідника до 4 мкм/хв. Як і для кадмій телуриду, для $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ спостерігається сповільнення розчинення зразка та погіршення якості обробки, коли розчини мають склади, близькі до складу вершини С досліджуваного трикутника. Порівнюючи області II рис. 4.22 та рис. 4.24, бачимо, що діапазон розчинів з поліруючими властивостями для CdTe є більшим, ніж для $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$. Полірування $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ відбувається в травниках з об'ємним вмістом компонентів (в об. %): $(2-6)\text{H}_2\text{O}_2 : (38-98)\text{HI} : (0-60) \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, і швидкості полірування при цьому становлять 4-14 мкм/хв.

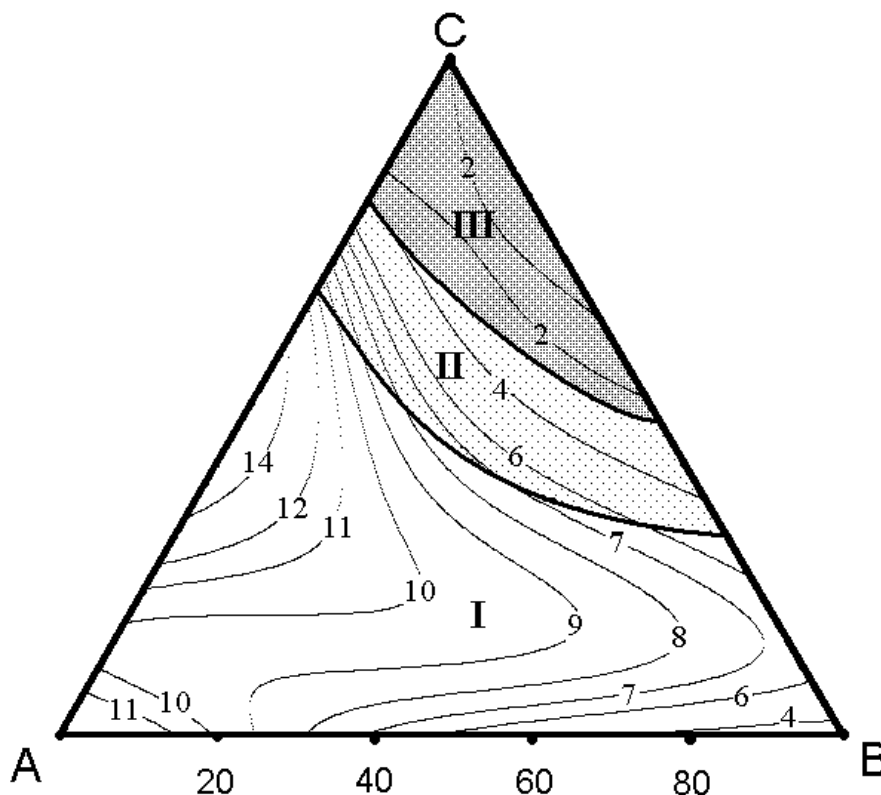


Рис. 4.24. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (30 %-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 2 : 98 : 0; **B** – 2 : 38 : 60; **C** – 10 : 90 : 0. (поліруючі – I, селективні – II і неpolіруючі розчини – III)

Полірування поверхні кристалів $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ відбувається за дифузійним механізмом. Такий висновок зроблено з визначення залежності швидкості розчинення від швидкості обертання диску та температури (рис. 4.25) в розчині складу (в об. %): $4\text{H}_2\text{O}_2 + 81\text{HI} + 15\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Розрахована уявна енергія активації дорівнює 11,8 кДж/моль, що не перевищує 30 кДж/моль, а пряма залежності швидкості полірування від швидкості обертання диску (рис. 4.25, а) прямує в початок координат ($v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$).

Твердий розчин $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$. Взаємодія $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$ з розчинами системи H_2O_2 – HI –лактатна кислота відбувається зі швидкістю 2-14 мкм/хв. (рис 4.26).

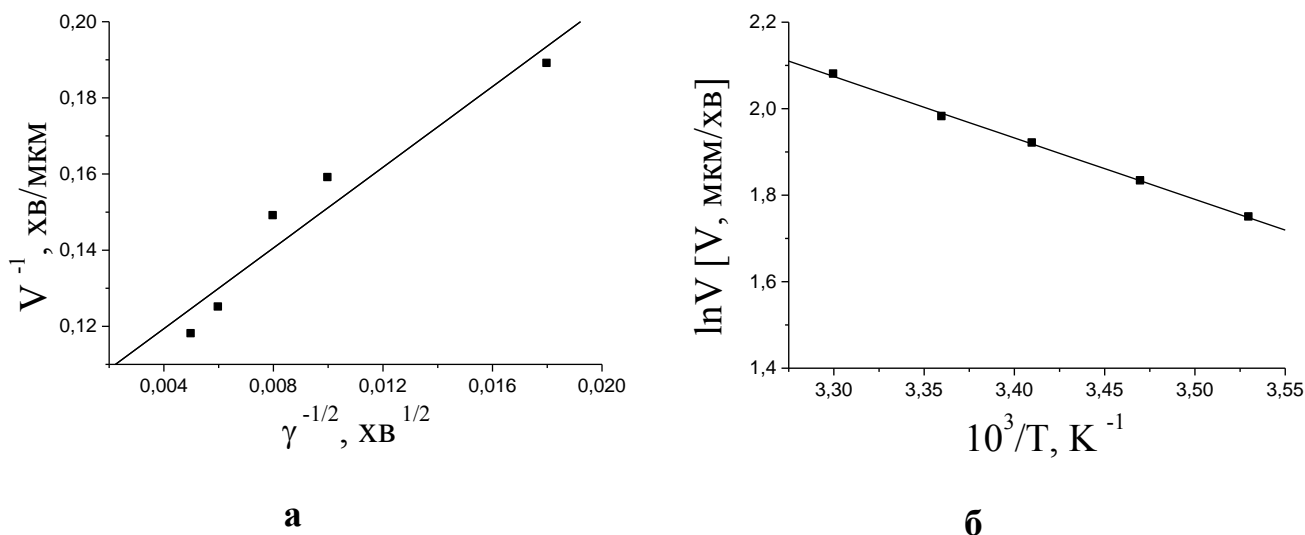


Рис. 4.25. Залежність швидкості розчинення $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині на основі пергідролю (об. %) $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

В досліджуваних складах травильних композицій виділено три області розчинів. При обробці сумішами, що містять 8-10 об. % пергідролю (область III), на поверхні кристалу утворюється сірий наліт, а швидкості розчинення мінімальні (4-8 мкм/хв). Зменшуючи в складі травильної композиції вміст H_2O_2 до 6-8 об. %, якість поверхні $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$ покращується і формуються круглі ямки травлення, при цьому швидкість обробки становить 6-15 мкм/хв .

Більшість досліджуваних розчинів зі складами (в об. %): (2-6) H_2O_2 : (38-98) HI : (0-60) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ володіють поліруючими властивостями при швидкостях полірування $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$ в межах від 4-15 мкм/хв (область I на рис. 4.26). Збільшення концентрації лактатної кислоти в складі поліруючого розчину сповільнює швидкість полірування, а якість поверхні покращується, як і для попередніх напівпровідникових матеріалів. Для дослідження механізму полірування зразка був використаний розчин з вмістом компонентів (в об. %): $(4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$. Залежність швидкості розчинення напівпровідника від швидкості обертання диску побудована в координатах $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$ (рис. 4.27, а)

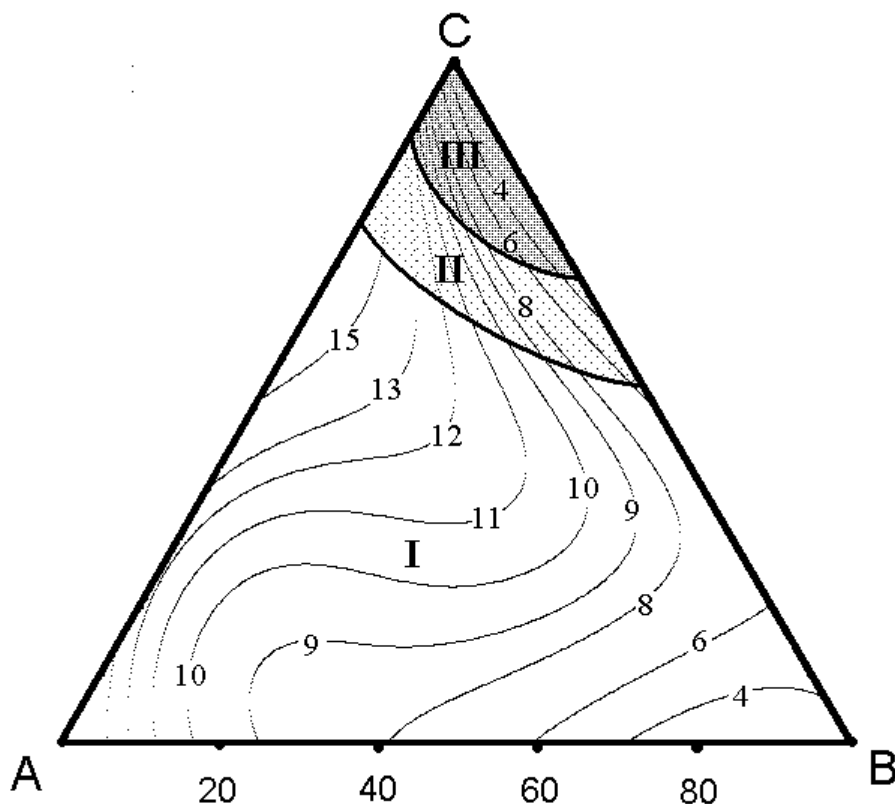


Рис. 4.26. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ ($T=297\text{ K}$, $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (30%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 2 : 98 : 0; **B** – 2 : 38 : 60; **C** – 10 : 90 : 0. (поліруючі – I, селективні – II і неполіруючі розчини – III)

I може бути екстрапольована в початок координат, що говорить про дифузійний механізм полірування. Використовуючи рівняння Арреніуса і дослідивши температурну залежність швидкості розчинення цього напівпровідника (рис. 4.27, б), була розрахована уявна енергія активації процесу, яка дорівнює 10,8 кДж/моль. Це підтверджує припущення про лімітування розчинення $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ дифузійними стадіями.

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. На рис. 4.28 показано однакові швидкості хімічного розчинення $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ в травильних розчинах H_2O_2 – HI – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Видно, що швидкість розчинення кристалу збільшується до максимальної (14 мкм/хв) при зростанні вмісту H_2O_2 до 6 об. %, причому подальше його

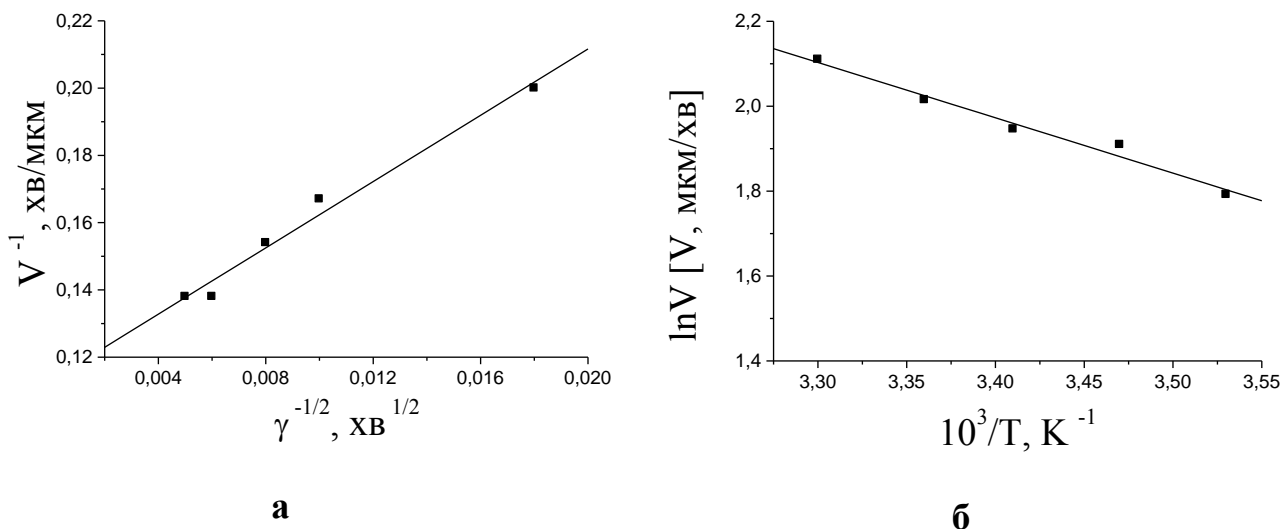


Рис. 4.27. Залежність швидкості розчинення $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$ від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині на основі пергідролу (об. %) $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

збільшення призводить до сповільнення і, врешті-решт, до пасивації поверхні напівпровідника. Розведення травильної суміші H_2O_2 –HI лактатною кислотою теж сповільнює швидкість розчинення твердого розчину до значень 4 мкм/хв в куті **В** концентраційного трикутника. Область III містить склади розчинів, після обробки якими на поверхні зразка утворюється сірий наліт. В області II існують травильні композиції, які формують поверхню $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ типу “лимонная корка”, зі швидкістю розчинення 4-10 мкм/хв. Швидкість полірування кристалу лежить в широких межах (4-14 мкм/хв), в залежності від складу травильної суміші (в об. %): (2-6) H_2O_2 : (38-98) HI : (0-60) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). Найкраще відполірована поверхню отримується після обробки розчинами з малим вмістом пергідролу (2-4 об. %) та при додаванні лактатної кислоти.

Вивчення залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску та температури проводили в поліруючому розчині (в об. %): $(4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$. При збільшенні швидкості обертання диску лінійно зростає швидкість травлення $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ (рис. 4.29, а), що свідчить про дифузійний механізм розчинення. З температурної залежності, побудованої в координатах $\ln v \sim 1/T$

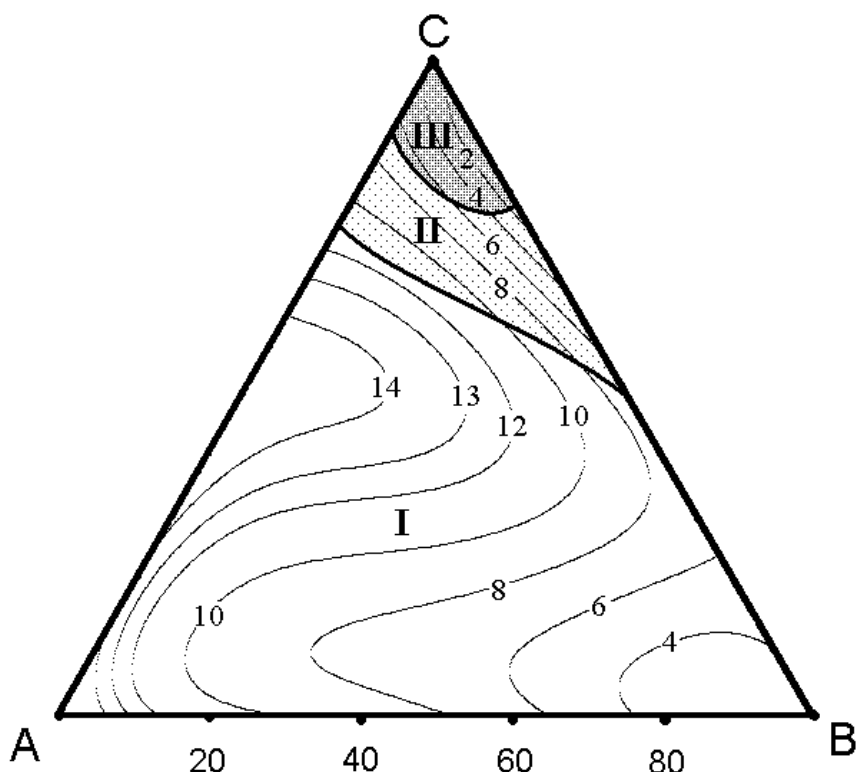


Рис. 4.28. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ ($T=297\text{ K}$, $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (30%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 2 : 98 : 0; **B** – 2 : 38 : 60; **C** – 10 : 90 : 0. (поліруючі – I, селективні – II і неpolіруючі розчини – III)

(рис.4.29, б), розрахована уявна енергія активації процесу розчинення (16,3 кДж/моль), яка також підтверджує такий механізм травлення $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$.

Розчинення монокристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в травильних сумішах H_2O_2 – HI –лактатна кислота, які володіють поліруючими властивостями, відбувається за подібним механізмом. Це видно з рис. 4.30, на якому представлені залежності швидкості травлення цих напівпровідникових матеріалів від швидкості обертання і температури. Як встановлено вище, полірування лімітується дифузійними стадіями процесу.

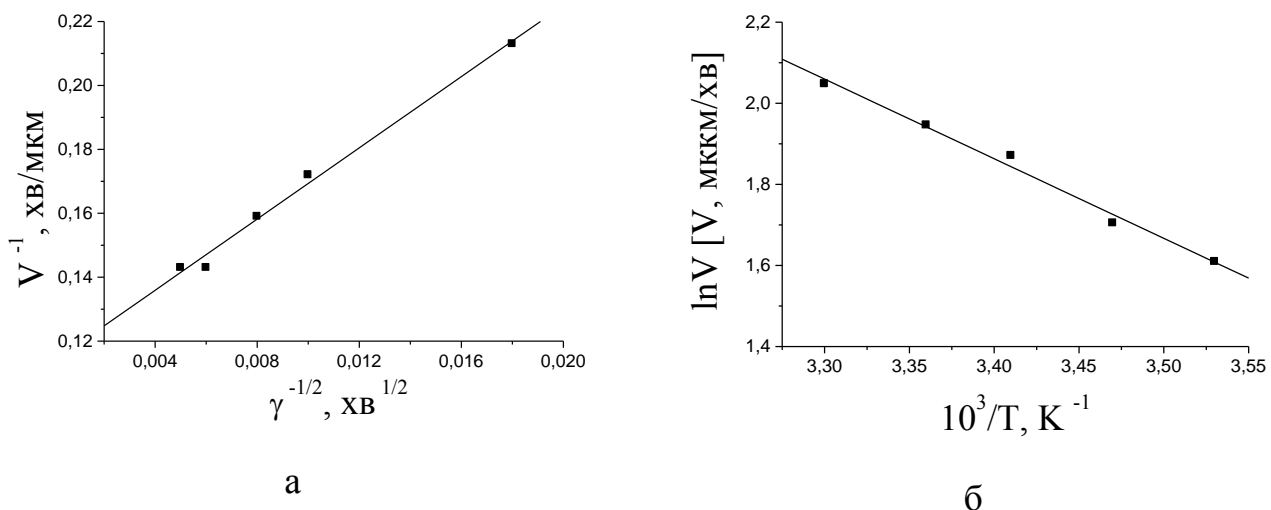


Рис. 4.29. Залежність швидкості розчинення $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині на основі пергідролу (в об. %) $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

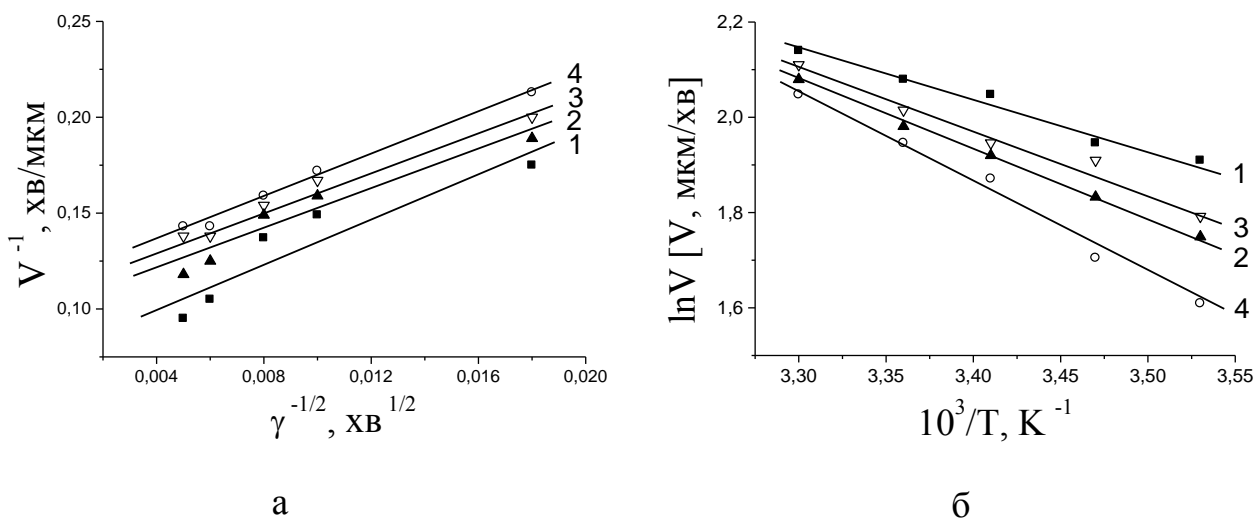


Рис. 4.30. Залежність швидкості розчинення CdTe (1), $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$ (3) та $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ (4) від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах на основі пергідролу (в об. %) $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

Швидкості розчинення кристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ травильними композиціями H_2O_2 –HI–лактатна кислота майже однакові (2-15 мкм/хв), але збільшується

діапазон розчинів з поліруючими властивостями із збільшенням вмісту Mn, що може бути пов'язано з його більшою реакційною здатністю у порівнянні з Cd.

4.5. Дослідження процесу розчинення $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ водними розчинами системи H_2O_2 –HI–цитратна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)

Цитратна кислота як органічний компонент може розчиняти в собі вільний іод, який виділяється під час взаємодії гідроген пероксиду з іодидною кислотою. Таким чином, розводячи травильні композиції цитратною кислотою можна досягти контролю за кількістю іоду в дифузійному потоці розчину. Крім того, цитрат-іон є лігандом для утворення комплексних сполук з продуктами взаємодії CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з іодвиділяючими травильними композиціями. Тому цитратну кислоту доцільно використовувати у травильних сумішах для розчинення сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ галогенвиділяючими композиціями.

4.5.1. Хімічне травлення монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ водними розчинами (46 %-ний H_2O_2 –HI–цитратна кислота)

Монокристали CdTe. За допомогою методу математичного планування на симплексах побудовано діаграму (рис. 4.31), яка відображає кінетичні особливості взаємодії CdTe з водними розчинами системи H_2O_2 –HI– $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Для приготування травильних сумішей використовували 46 %-ий H_2O_2 . Додавання цитратної кислоти до травильної суміші сповільнює швидкість травлення, а на поверхні з'являються круглі ямки травлення (*область II*) або сірий наліт (*область III*). При використанні розчинів, що містять понад 2 об.% H_2O_2 , на поверхні CdTe утворюється сірий наліт, який пасивує взаємодію на поверхні поділу фаз. Розчини, що можуть бути використані для полірування, розчиняють кристал зі швидкістю

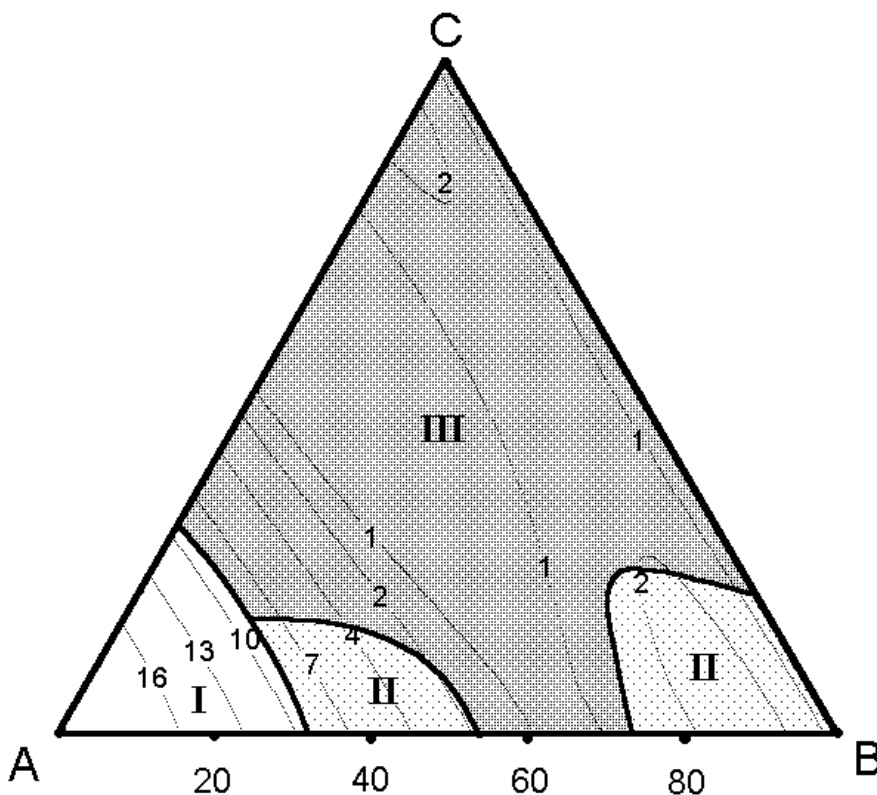


Рис. 4.31. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe ($T = 297\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (46%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 1 : 99 : 0; **B** – 1 : 59 : 40; **C** – 5 : 95 : 0 (поліруючі – I, селективні – II і неpolіруючі розчини – III)

10-16 мкм/хв, а співвідношення компонентів в їх складі становить (в об. %): (1-2) H_2O_2 : (89-99) HI : (0-10) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Для дослідження залежності швидкості розчинення CdTe від швидкості обертання диску (рис. 4.32, а) використовували поліруючий розчин зі складом (в об. %): (1,25 H_2O_2 + 93,75 HI + 5 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Видно, що пряма відтинає на осі ординат відрізок, тому процес полірування відбувається як за змішаним механізмом. Для уточнення механізму процесу розчинення в тому ж розчині досліджено температурну залежність швидкості травлення (рис. 4.32, б). За цими даними розраховано уявну енергію активації, яка має значення $E_a = 86,8\text{ кДж/моль}$.

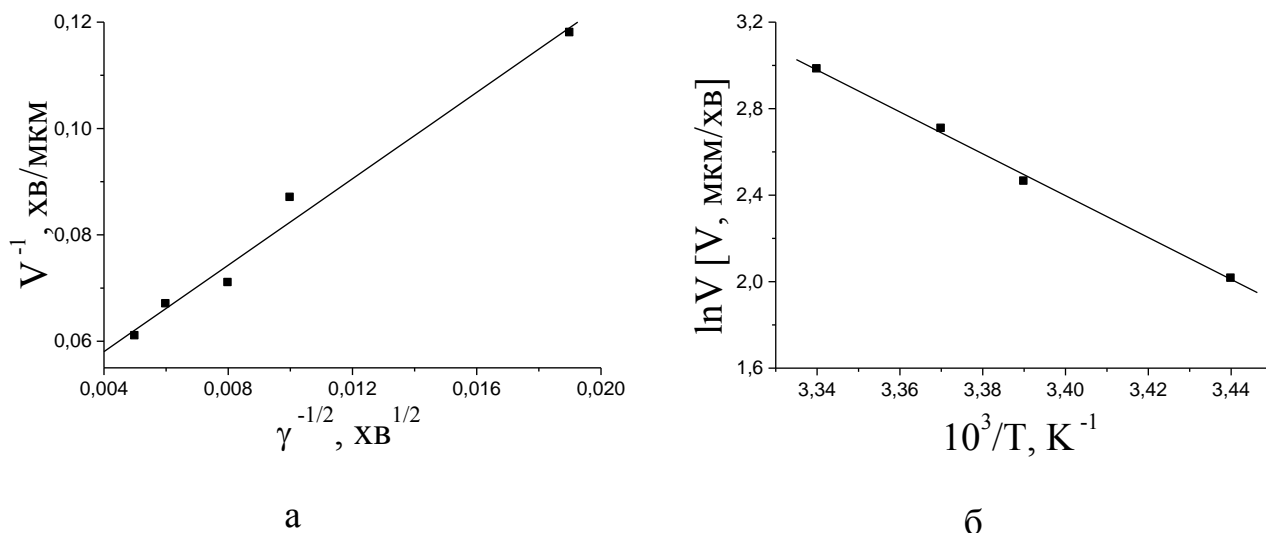


Рис. 4.32. Залежність швидкості розчинення CdTe від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах (об. %) 1,25 $\text{H}_2\text{O}_2 + 93,75\text{HI} + 5 \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (окисник – 46 %-ний H_2O_2)

Це свідчить про лімітування процесу травлення кінетичними стадіями. Отже, полірування поверхні CdTe в даному розчині відбувається за змішаним механізмом з переважанням кінетичних стадій.

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$. Як видно з концентраційної залежності швидкостей розчинення $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ розчинами H_2O_2 –HI–цитратна кислота (рис. 4.33), його поверхня травиться досить повільно – 1-9 мкм/хв. Збільшення вмісту як гідроген пероксиду (46 %-ного H_2O_2), так і цитратної кислоти лінійно сповільнює швидкість травлення зразка. Селективні розчини (область II), що містять 30-40 об. % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, формують на поверхні твердого розчину круглі ямки травлення. Для полірування $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ зі швидкістю травлення 4-9 мкм/хв можна використовувати травильні композиції із складами (в об. %): (1-2) (46 %-ий H_2O_2) : (88-99) HI: (0-10) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Кінетичні закономірності процесів травлення кристалу $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ досліджували в розчині того ж складу, що і для CdTe (рис. 4.34). Залежність

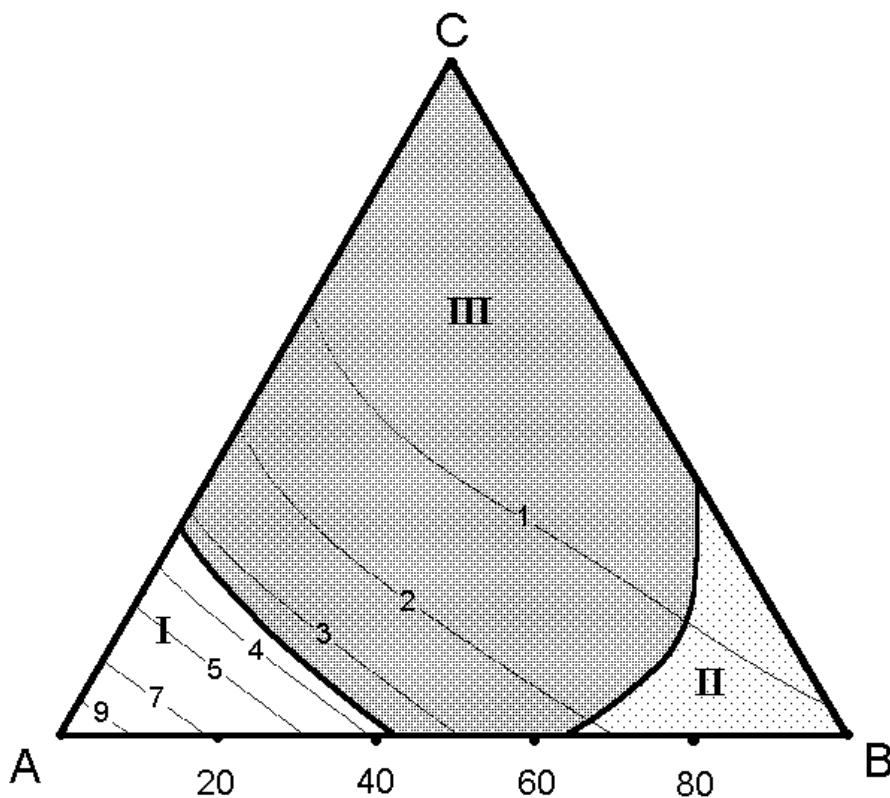


Рис. 4.33. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (46%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 1 : 99 : 0; **B** – 1 : 59 : 40; **C** – 5 : 95 : 0 (поліруючі – I, селективні – II і неполіруючі розчини – III)

швидкості розчинення від швидкості обертання диску відтинає відрізок на осі ординат, що свідчить про змішаний механізм розчинення кристалу. Експериментально визначена енергія активації дорівнює 76,7 кДж/моль, що говорить на користь лімітування процесу полірування кінетичними стадіями. Отже, можна зробити висновок про змішаний механізм розчинення $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ з переважанням кінетичних стадій.

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. На рис. 4.35 представлено концентраційну залежність швидкостей розчинення поверхні $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ водними розчинами системи H_2O_2 – HI – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, з якої видно, що вона травиться дещо швидше, ніж в попередньому випадку (в межах 1-12 мкм). Збагачення травильних сумішей на

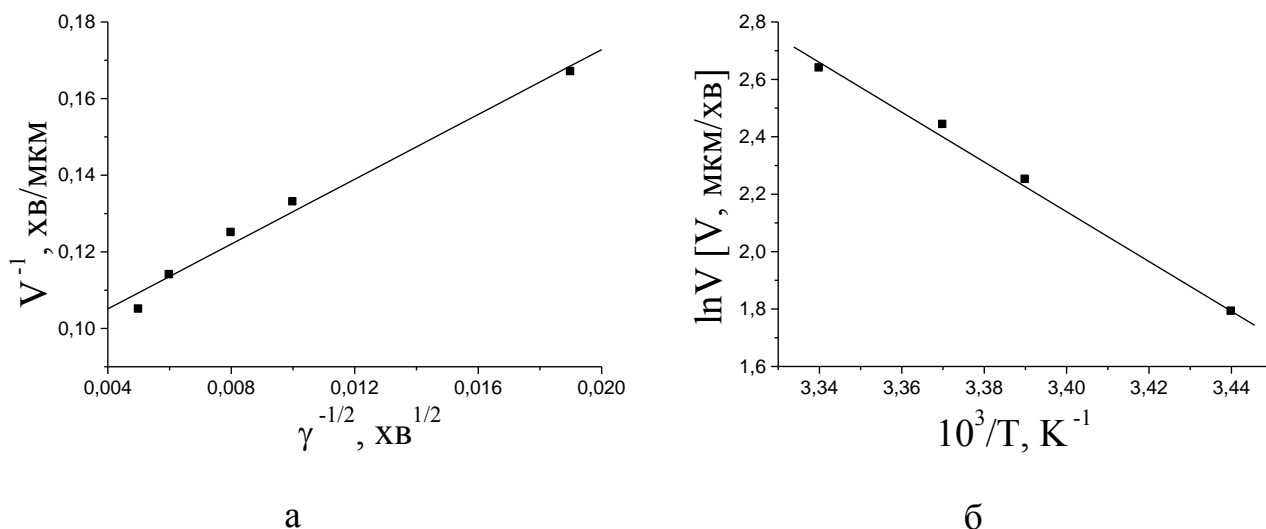


Рис. 4.34. Залежність швидкості розчинення $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах (об. %) $1,25 \text{ H}_2\text{O}_2 + 93,75 \text{ HI} + 5 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (окисник – 46 %-ний H_2O_2)

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ сповільнює швидкість розчинення напівпровідника, а на його поверхні з'являються круглі ямки травлення (область II), причому селективне травлення відбувається зі швидкістю 2 мкм/хв. Погіршення якості поверхні кристалу спостерігається і при підвищенні вмісту 46 %-ного H_2O_2 в складі розчину, але в цьому випадку на поверхні підкладки утворюється сірий наліт (область III). Полірування твердого розчину $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ зі швидкістю 4-12 мкм/хв можна проводити в розчинах, де співвідношення компонентів складає (в об. %): (1-2) H_2O_2 : (84-99) HI : (0-15) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (область I на рис. 4.35). Полірування цього кристалу відбувається за змішаним механізмом з переважанням кінетичних процесів. До такого висновку дійшли, дослідивши в поліруючому розчині (в об. %) $(1,25 \text{ H}_2\text{O}_2 + 93,75 \text{ HI} + 5 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ залежність швидкості травлення $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ від швидкості обертання диску (рис. 4.36, а) та температури (рис. 4.36, б). Розрахована уявна енергія активації дорівнює 82,1 кДж/моль і свідчить про переважання кінетичних стадій процесу розчинення, а пряма залежності швидкості полірування від швидкості обертання диску відтинає на осі ординат відрізок, що говорить про змішаний механізм розчинення.

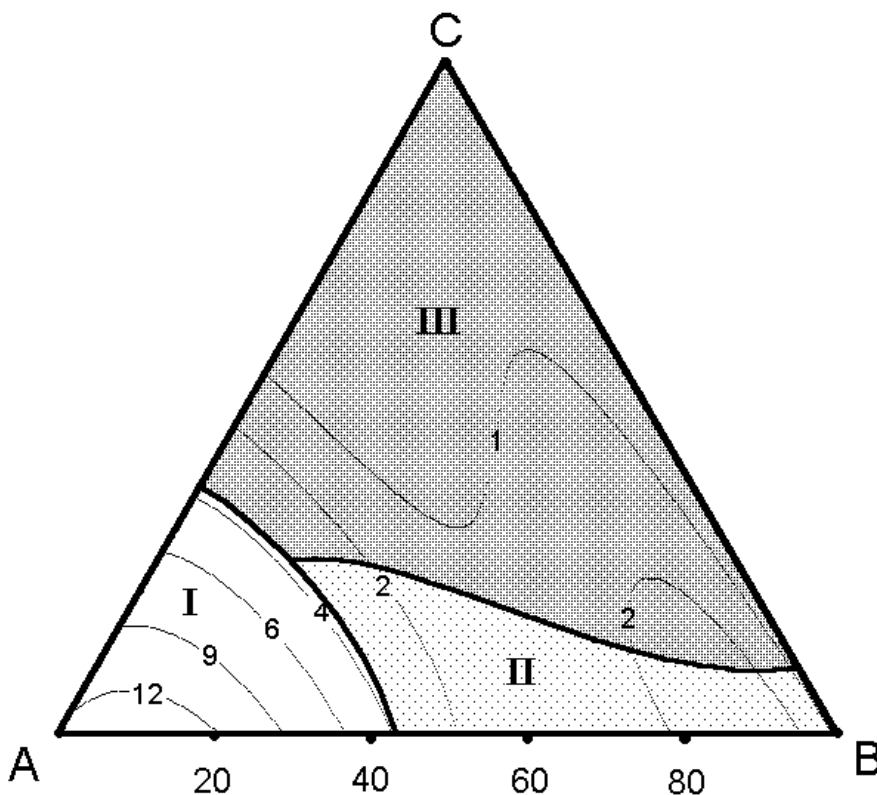


Рис. 4.35. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (46%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 1 : 99 : 0; **B** – 1 : 59 : 40; **C** – 5 : 95 : 0 (поліруючі – I, селективні – II і неpolіруючі розчини – III)

4.5.2. Взаємодія монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з водними розчинами (30 %-ний H_2O_2 – HI –цитратна кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$))

Монокристали CdTe . Оптимізацію складів розчинів проводили використовуючи 30 %-ний H_2O_2 . На рис. 4.37 показано поверхню однакових швидкостей травлення CdTe розчинами системи H_2O_2 – HI –цитратна кислота. У порівнянні з попередніми травильними композиціями діапазон розчинів з поліруючими властивостями (*область I*) займає майже весь досліджуваний

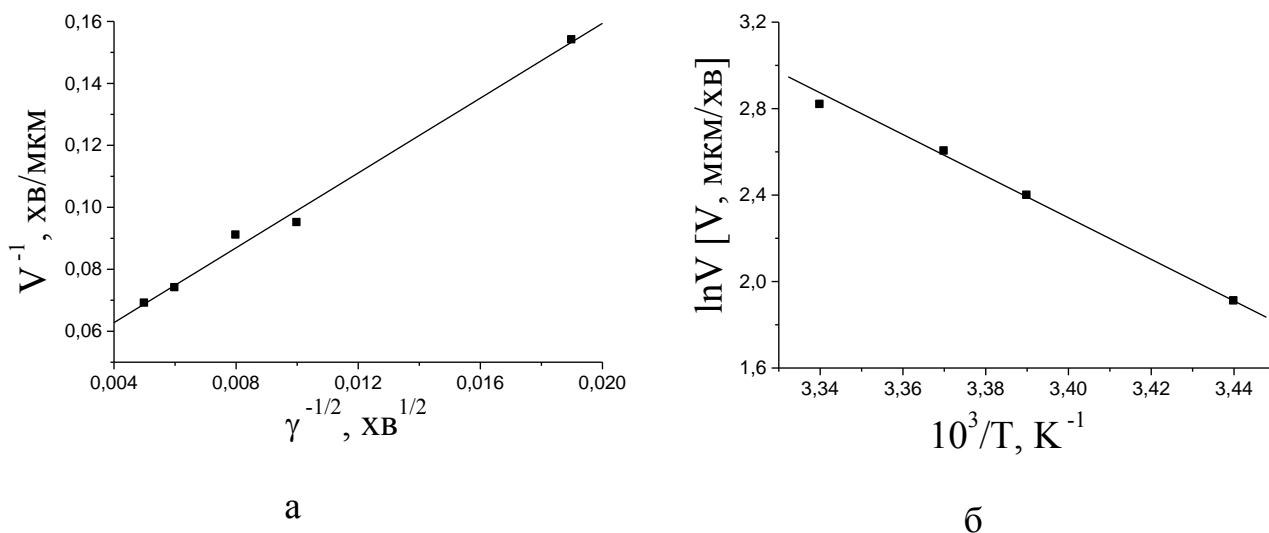


Рис. 4.36. Залежність швидкості розчинення $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах (об. %) $1,25 \text{ H}_2\text{O}_2 + 93,75 \text{ HI} + 5 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (окисник – 46%-ний H_2O_2)

інтервал сумішей при співвідношенні компонентів відповідно (в об. %): (2-6) H_2O_2 : (48-98) HI : (0-50) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, а швидкість полірування становить 4-15 мкм/хв . Введення в суміш цитратної кислоти сповільнює швидкість травлення кристалів CdTe . Травники, які мають склад близький до складу вершини **В** вирізаного трикутника, містять 50-60 об. % цитратної кислоти і утворюють на поверхні напівпровідника круглі ямки травлення. Таке ж явище спостерігається після обробки травильними композиціями, що містять 6-8 об. % пергідролю (область II). Якщо концентрація окисника перевищує 8 об. % H_2O_2 , то поверхня кристалу покривається сірим нальотом і пасивується.

Для одного з поліруючих розчинів з вмістом компонентів (в об. %): (4 $\text{H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) визначали, які з етапів лімітують процес розчинення. Встановлено, що травлення CdTe обмежується дифузійними стадіями, оскільки уявна енергія активації, розрахована з температурної залежності, становить 13,4 кДж/моль (не перевищує 30 кДж/моль), а пряма залежності швидкості травлення від швидкості обертання диску прямує в початок координат (рис. 4.38). Зміна

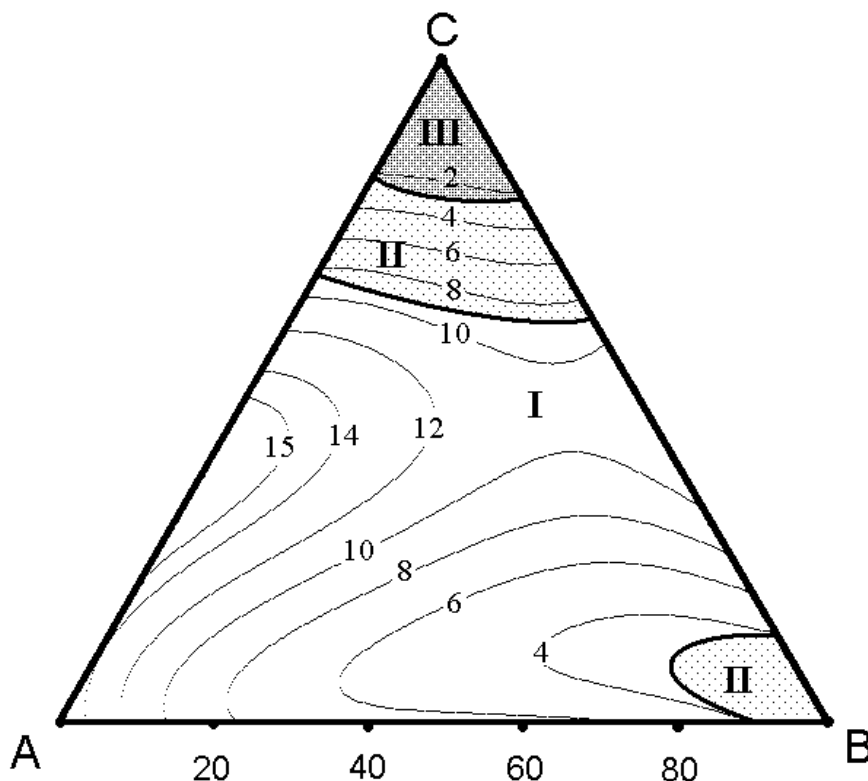


Рис. 4.37. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) CdTe ($T = 297\text{ K}$, $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (30%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 2 : 98 : 0; **B** – 2 : 38 : 60; **C** – 10 : 90 : 0.
(поліруючі – I, селективні – II і неполіруючі розчини – III)

механізму розчинення CdTe в травильних сумішах із змішаного у сумішах на основі водного розчину 46 %-ного H_2O_2 до дифузійного, що виявлено в травниках на основі пергідролу, пояснюється зменшенням концентрації вільного іоду, який виділяється при розведенні HI . Для швидкого розчинення кристалу необхідні нові порції реагенту, в даному випадку – іоду, який надходить до поверхні напівпровідника, що зумовлено швидкістю дифузії окисника.

Твердий розчин $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$. Як видно з вищенаведеного, розведення гідроген пероксиду покращує поліруючі властивості травильних сумішей для CdTe. А оскільки тверді розчини $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ мають подібний характер травлення, використанням розчину 30 %-го H_2O_2 також сприяє значному розширенню області

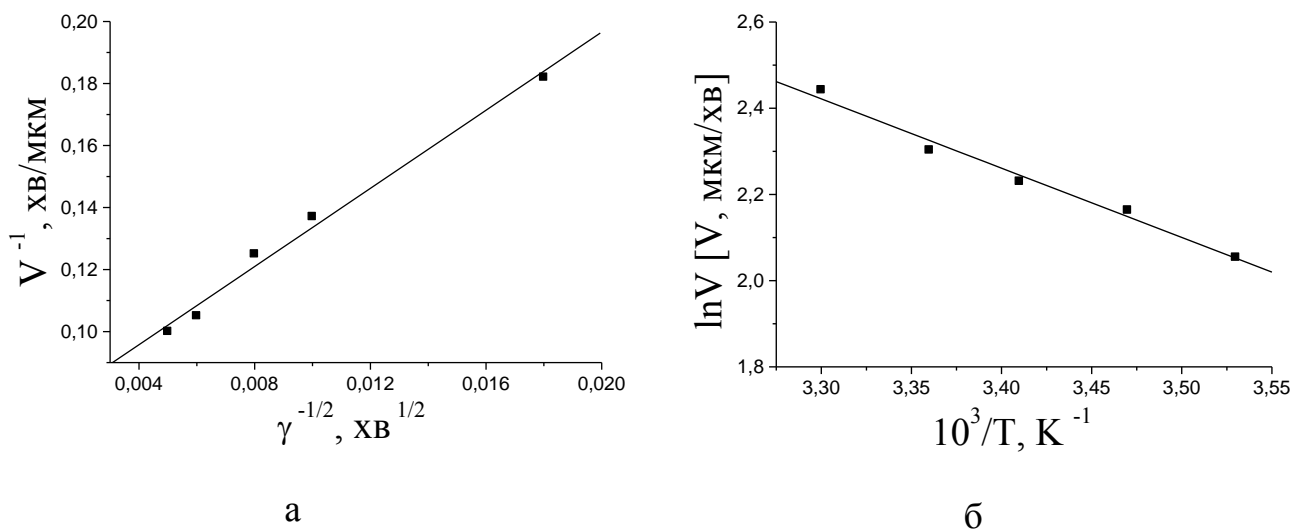


Рис. 4.38. Залежність швидкості розчинення CdTe від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині на основі пергідролу (об. %):
 $4 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

поліруючих розчинів (рис. 4.39). Найвищі швидкості травлення (14-16 мкм/хв) для $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ спостерігаємо при вмісті 6 об. % пергідролу в розчині, а при розведенні суміші цитратною кислотою швидкість травлення сповільнюється.

В кутах трикутника **В** і **С**, збагачених відповідно $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ і H_2O_2 , швидкості розчинення напівпровідника найнижчі (2-6 мкм/хв), а якість обробки поверхні дещо погіршується – формуються круглі ямки травлення (*область II*) або вона вкривається сірим нальотом (*область III*). Полірувати поверхню $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ зі швидкістю 5-16 мкм/хв можна більшістю розчинів при співвідношенні компонентів (в об. %): (2-6) H_2O_2 : (48-98) HI : (0-50) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Один з таких розчинів зі складом (в об. %): 4 H_2O_2 + 81 HI + 15 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, був використаний для встановлення лімітуючих стадій процесу розчинення. Лінійний характер має залежність швидкості розчинення кристалу від швидкості обертання диску (рис. 4.40, а) в координатах $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$, а відповідна пряма екстраполюється в початок координат, що вказує на дифузійний механізм процесу полірування. Для перевірки цього припущення досліджено залежність швидкості травлення від температури (рис. 4.40, б). Значення уявної енергії активації 13 кДж/моль

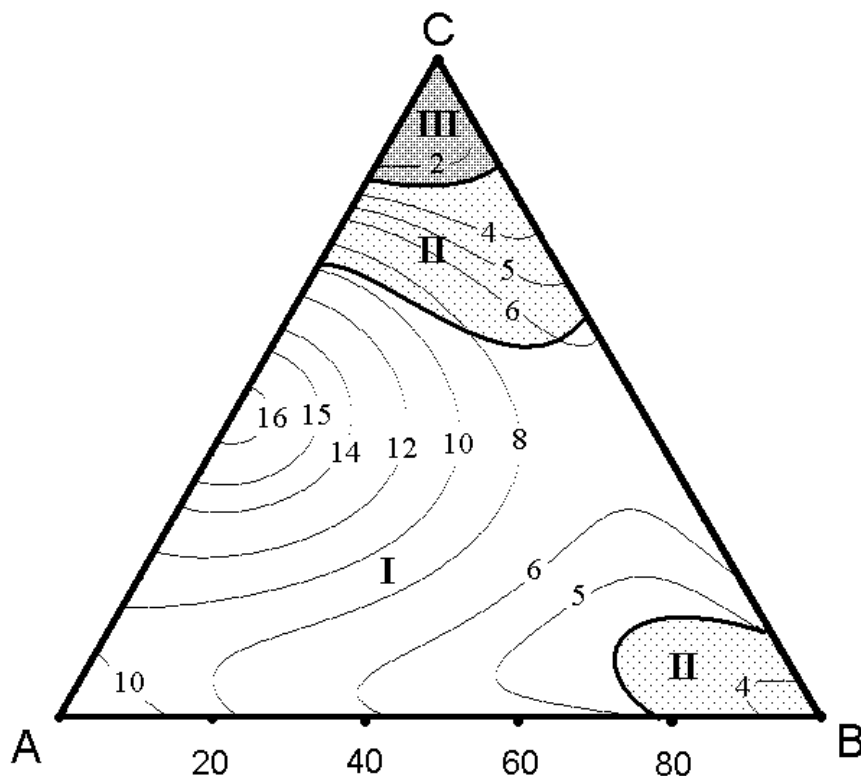


Рис. 4.39. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (30%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 2 : 98 : 0; **B** – 2 : 38 : 60; **C** – 10 : 90 : 0.

(поліруючі – I, селективні – II і неполіруючі розчини – III)

підтверджує факт лімітування процесу полірування $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ в цьому розчині дифузійними стадіями.

Твердий розчин $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$. На рис. 4.41 наведена концентраційна залежність швидкості розчинення $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ в травильних сумішах системи H_2O_2 – HI – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Швидкість травлення твердого розчину прискорюється з 12 до 16 мкм/хв із збільшенням вмісту 30 %-ного H_2O_2 від 2 до 6 об. % (при цьому його поверхня стає полірованою). Подальше збільшення вмісту окисника починає сповільнювати швидкість розчинення до 8 мкм/хв, при цьому поверхня зразка покривається круглими ямками травлення, а потім – сірим нальотом. Підвищення

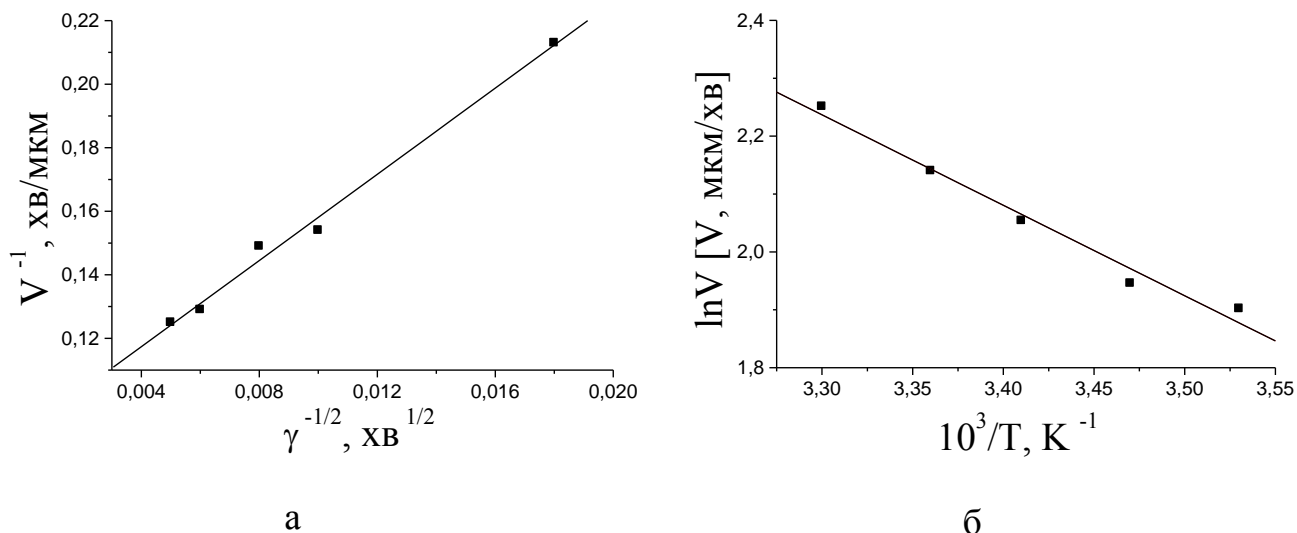


Рис. 4.40. Залежність швидкості розчинення $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах на основі пергідролію (об. %): $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

концентрації цитратної кислоти в травильній суміші сповільнює швидкість полірування до 4 мкм/хв (область I). Якщо вміст органічного компонента в складі композиції досягає 50-60 об. %, на поверхні кристалу також утворюються круглі ямки (область II поблизу кута В). Для полірування твердого розчину $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$ можуть бути використані травильні суміші, що містять (в об. %): (2-6) H_2O_2 : (48-98) HI : (0-50) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (швидкість полірування – $4\text{-}16 \text{ мкм/хв}$).

Лінійний характер має залежність швидкості розчинення кристалу від швидкості обертання диску (рис. 4.42, а) в координатах $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$, а відповідна пряма виходить з початку координат, що вказує на дифузійний механізм процесу полірування. Це підтверджено і температурною залежністю швидкості полірування (рис. 4.42, б).

Твердий розчин $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$. На рис. 4.43 представлено поверхню однакових швидкостей розчинення $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ в травильних сумішах H_2O_2 – HI –цитратна кислота з використанням пергідролію як окисника іодидної кислоти. Видно, що швидкість переходу кристалу в розчин знаходиться в межах $5\text{-}14 \text{ мкм/хв}$. Майже всі досліджувані травники володіють поліруючими властивостями

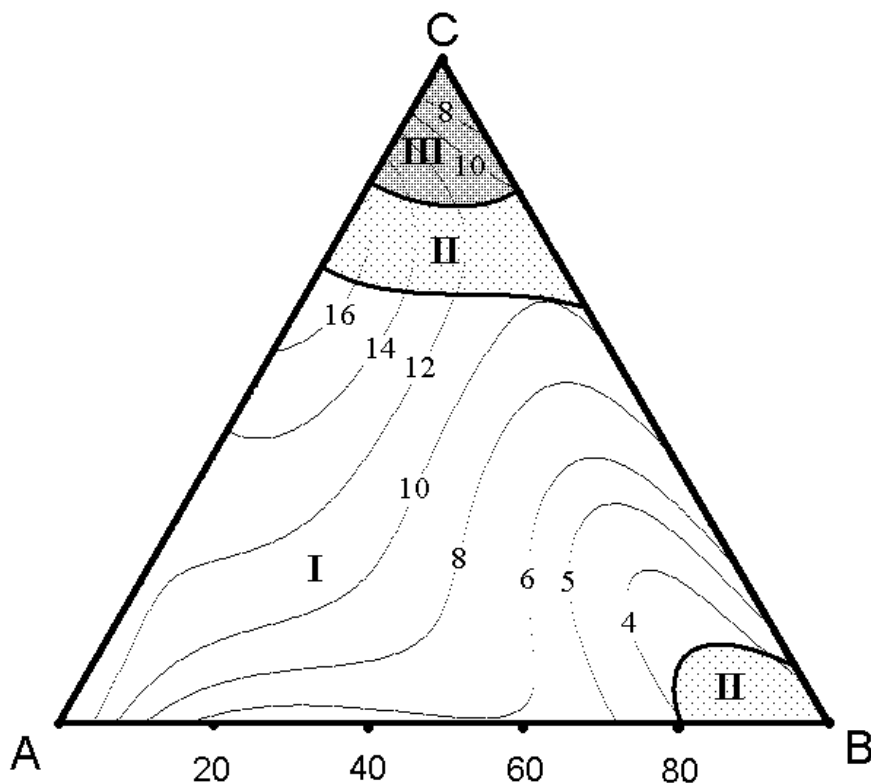


Рис. 4.41. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ ($T = 297 \text{ K}$, $\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (30%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 2 : 98 : 0; **B** – 2 : 38 : 60; **C** – 10 : 90 : 0.
(поліруючі – I, селективні – II і неполіруючі розчини – III)

(*область I*). Травильні суміші, які за складом наближаються до вершини **C** вирізаного трикутника, мають низькі швидкості знімання матеріалу з кристалу (5-8 мкм/хв) внаслідок утворення на його поверхні сірого нальоту. Розведення цих сумішей розчинами HI та $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ прискорює швидкість травлення до 8-12 мкм/хв і призводить до формування поверхні типу “лимонная корка” (*область II* біля вершини **C**). Така ж поверхня утворюється після травлення розчинами збагаченими цитратною кислотою (50-60 об. % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), що показано на ділянці *II* біля вершини **B**. Травильні поліруючі суміші, що містять (в об. %): (2-6) H_2O_2 : (48-98) HI : (0-50) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, розчиняють кристал зі швидкістю 5-14 мкм/хв (*область I*).

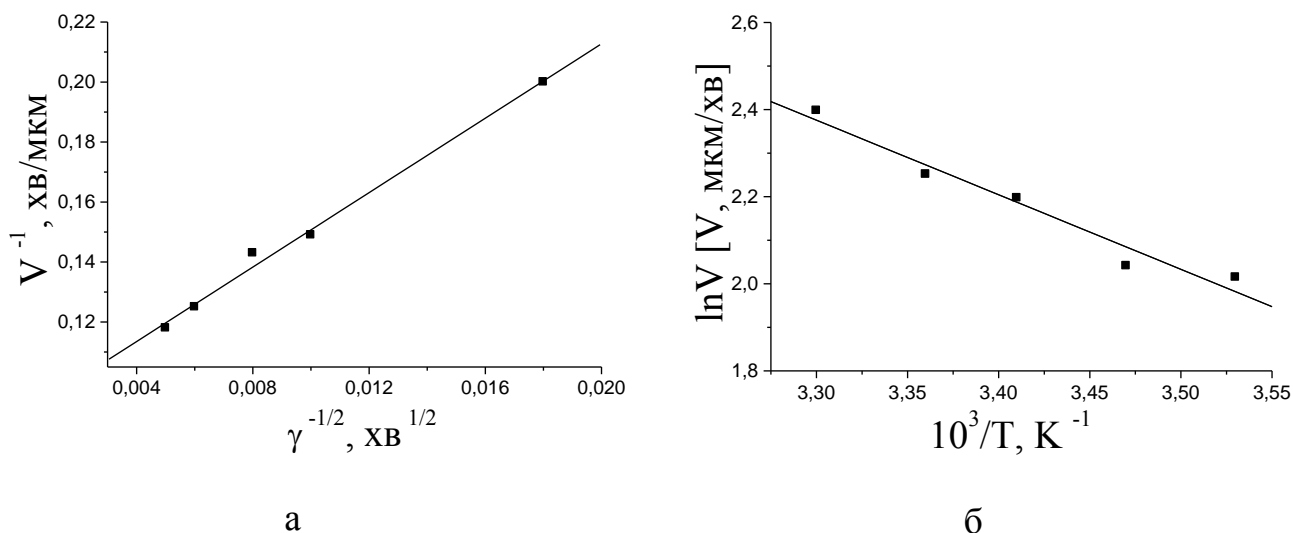


Рис. 4.42. Залежність швидкості розчинення $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$ від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах на основі пергідролу (об. %): $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Дослідження залежності швидкості розчинення $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ від швидкості обертання диску показало, що в суміші складу 4 об. % $\text{H}_2\text{O}_2 + 81$ об. % $\text{HI} + 15$ об. % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ травлення відбувається за дифузійним механізмом, оскільки ця залежність в координатах $v^{-1} \sim \gamma^{-1/2}$ (рис. 4.44, а) проходить через їх початок. Із температурної залежності розчинення зразка в цьому розчині (рис. 4.44, б) та з рівняння Арреніуса визначено значення уявної енергії активації – $17,2 \text{ кДж/моль}$, відповідно і механізм розчинення є дифузійним, як зазначалось вище.

Для всіх досліджуваних напівпровідників при застосуванні 30 %-го гідроген пероксиду спостерігається покращення поліруючих властивостей розчинів системи H_2O_2 – HI –цитратна кислота, а також збільшується швидкість травлення на 2–3 мкм/хв . Розведення травильних сумішей органічним компонентом сповільнює швидкість розчинення $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Травильні композиції даної системи взаємодіють з усіма досліджуваними напівпровідниками майже з однаковою швидкістю (2–16 мкм/хв). Така подібність пов'язана з подібними механізмами розчинення. Використання 46 %-го розчину гідроген пероксиду, як окисника HI , призводить до лімітування процесу полірування як дифузійними, так і

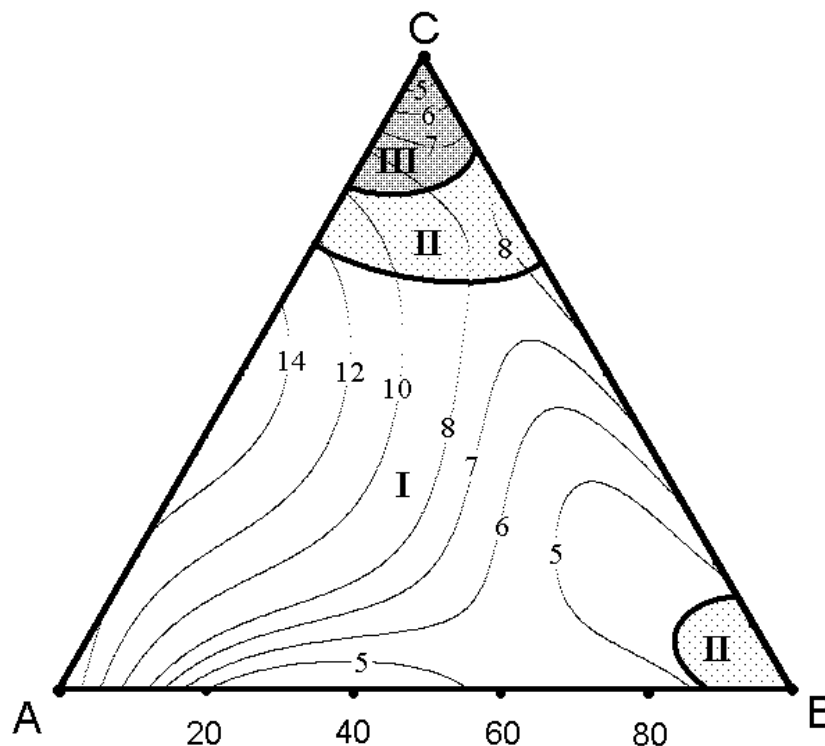
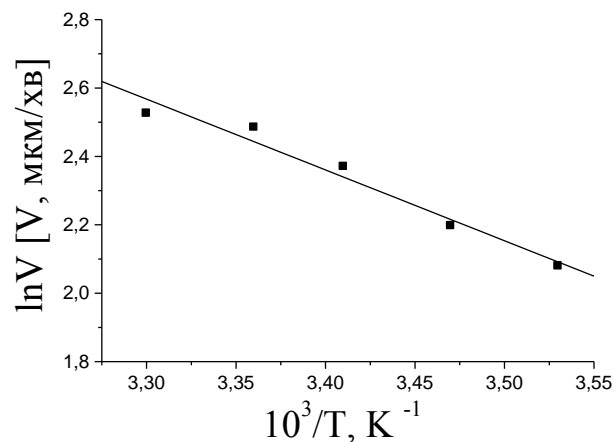
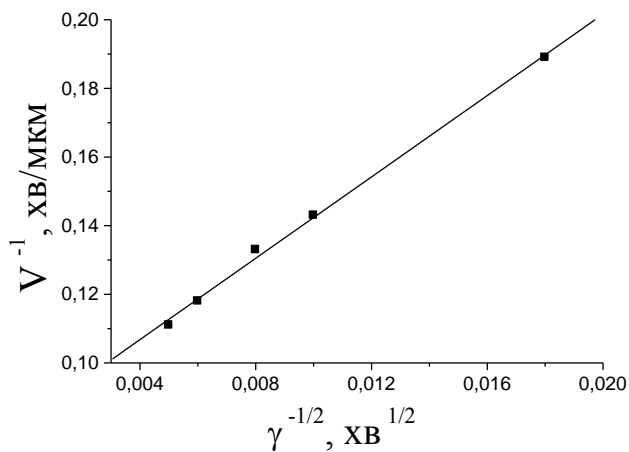


Рис. 4.43. Поверхня однакових швидкостей травлення (мкм/хв) $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ ($T=297\text{ K}$, $\gamma=82\text{ хв}^{-1}$) при об'ємному співвідношенні (30%-ного H_2O_2 : HI : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) у вершинах **A**, **B**, **C** відповідно: **A** – 2 : 98 : 0; **B** – 2 : 38 : 60; **C** – 10 : 90 : 0. (поліруючі – I, селективні – II і неpolіруючі розчини – III)

кінетичними стадіями (рис. 4.45), що відбувається через пересичення розчину іодом. При розведенні окисника (використання пергідролі) зменшується кількість іоду, що виділяється, і процес полірування починає відбуватись за дифузійним механізмом (рис. 4.46).

Висновки до розділу 4

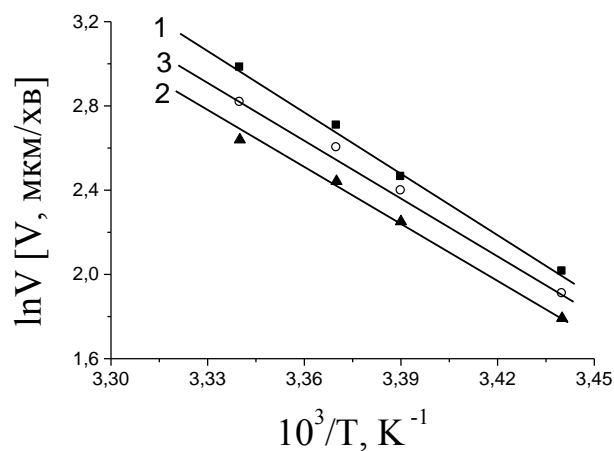
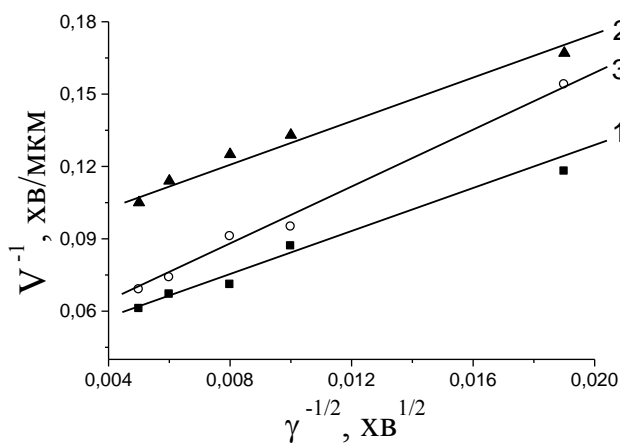
Вивчено фізико-хімічну взаємодію монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з травильними композиціями на основі H_2O_2 – HI –органічна кислота



а

б

Рис. 4.44. Залежність швидкості розчинення $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах на основі пергідролу (об. %): $4 \text{ H}_2\text{O}_2 + 81 \text{ HI} + 15 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$



а

б

Рис. 4.45. Залежність швидкості розчинення CdTe (1), $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ (2) та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (3) від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчині (об. %) $1,25 \text{ H}_2\text{O}_2 + 93,75 \text{ HI} + 5 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (окисник – 46%-ний H_2O_2)

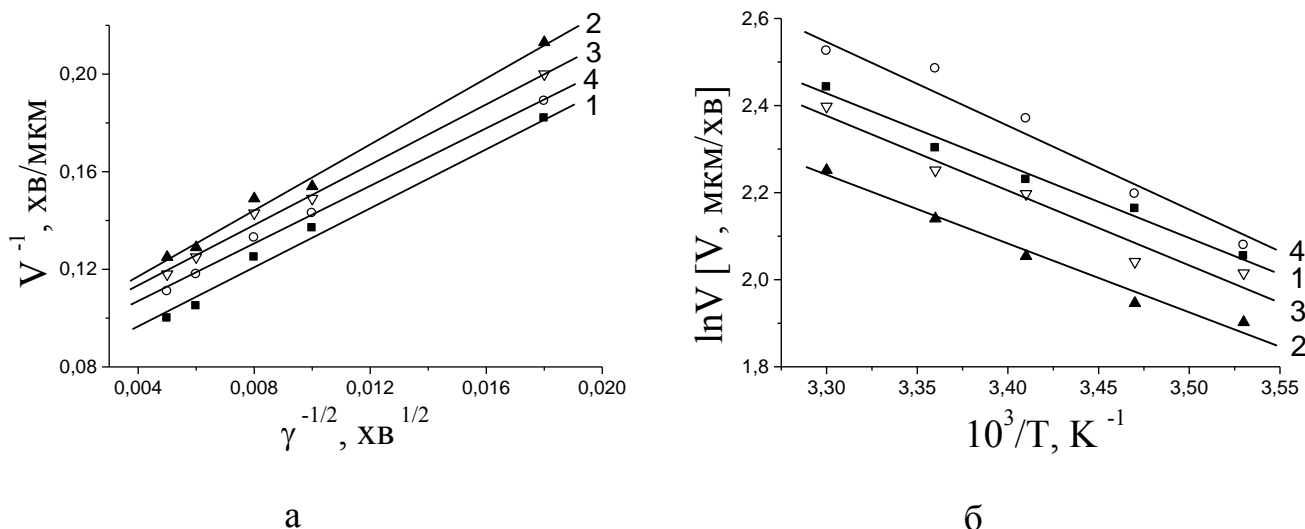


Рис. 4.46. Залежність швидкості розчинення CdTe (1), Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te (2), Cd_{0.57}Mn_{0.43}Te (3) та Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te (4) від швидкості перемішування ($T = 293\text{K}$) (а) та температури ($\gamma = 82 \text{ хв}^{-1}$) (б) в розчинах на основі пергідролю (об. %): 4 H₂O₂ + 81 HI + 15 C₆H₈O₇

(оксалатна, тартратна, лактатна та цитратна кислоти). За допомогою математичного планування на симплексах побудовано діаграми *склад травника – швидкість травлення*, на яких показано поверхні однакових швидкостей розчинення в досліджуваних системах та визначено області розчинів, що володіють поліруючими, селективними та неполіруючими властивостями.

Встановлено, що максимальні швидкості травлення спостерігаються в розчинах, збагачених іодидною кислотою. Виявлено вплив вихідної концентрації окисника – гідроген пероксиду, застосованого для формування травильних композицій, на характер хімічної взаємодії з монокристалами CdTe та твердими розчинами Cd_{1-x}Mn_xTe. Показано, що використання 30 %-ного H₂O₂ є більш доцільним для хімічної обробки досліджуваних матеріалів у порівнянні з 46 %-ним H₂O₂. Для травильних сумішей на основі пергідролю більшість досліджуваних травників можна використати для ХДП CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe, а швидкості полірування є низькими і краще контрольованими. Для травильних

композицій з 46 %-ним H_2O_2 лише незначна частина досліджуваних розчинів є поліруючими з порівняно високими швидкостями травлення.

В усіх випадках при підвищенні концентрації органічного компонента в складі травильних розчинів H_2O_2 –НІ–органічна кислота швидкості розчинення напівпровідників сповільнюються з 16 до 1 мкм/хв. З'ясовано залежність швидкості розчинення та якості полірування поверхні напівпровідників від природи органічної кислоти, яка входить до складу суміші. Швидкість травлення незначно збільшується, якість поверхні монокристалів покращується і діапазон розчинів з поліруючими властивостями збільшується в ряду:

оксалатна \leq тартратна \leq лактатна \leq цитратна кислота.

Досліджено кінетичні закономірності процесів хімічного травлення CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в водних розчинах H_2O_2 –НІ–органічна кислота. З залежностей швидкості розчинення від швидкості обертання диску та температури встановлено, що в усіх поліруючих розчинах на основі пергідролу, процес травлення відбувається за дифузійним механізмом. Розчини, які містять в своєму складі 46 %-ий H_2O_2 , характеризуються змішаним лімітуванням процесів взаємодії з напівпровідниками з переважанням кінетичних стадій.

Спостерігається залежність швидкості травлення від вмісту мангану в складі твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. При додаванні Mn в склад твердого розчину до концентрації 30 ат. % швидкість розчинення має дещо менші значення, ніж у кадмій телуриду, а перевищення концентрації марганцю понад 30 ат. % призводить до швидшого їх травлення у порівнянні з CdTe. При цьому в усіх випадках із збільшенням вмісту мангану в зразках $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ покращується якість поверхні після обробки напівпровідників, а також збільшуються області розчинів з поліруючим властивостями.

Найкращими поліруючими властивостями володіють водні розчини системи 30 %-ний H_2O_2 –НІ–цитратна кислота, в якій майже всі суміші мають поліруючу

здатність. Досліджені травильні композиції H_2O_2 – HI –органічна кислота можуть бути використані для ХДП і ХМП монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ та CdTe .

РОЗДІЛ 5

УЗАГАЛЬНЕННЯ ТА ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

5.1. Компенсаційний ефект в кінетиці хімічного травлення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Швидкість будь-якої хімічної реакції залежить від значення константи швидкості хімічної реакції, яка для кожної реакції має своє індивідуальне значення. Одним з факторів, що впливає на швидкість хімічної реакції є температура за якої відбувається взаємодія речовин. Температурна залежність швидкості хімічної реакції дає можливість встановити константу швидкості реакцій. Для цього використовується рівняння Арреніуса: $k = C_E e^{-E/RT}$, де k – константа швидкості реакції, C_E – передекспоненційний множник – частота зіткнень частинок, E_a – енергія активації процесу. Видно, що швидкість реакції має зменшуватись при збільшенні уявної енергії активації. Але збільшення енергії активації не завжди призводить до очікуваного зменшення швидкості хімічної реакції. Взаємодія між речовинами визначається ентальпійним та ентропійним фактором ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). При цьому E_a характеризує лише ентальпійний фактор хімічної взаємодії. Ентропійний фактор характеризує вплив форм і розмірів частинок, їх орієнтацію в момент зіткнення на швидкість взаємодії тощо. Зміна ентропій пов'язана з передекспоненційним множником рівняння $C_E = e^{\Delta S/R}$. Таким чином, підвищення ентропії активації, а відповідно і передекспоненційного множника в рівнянні Арреніуса, буде протидіяти (компенсувати) підвищення уявної енергії активації.

Значення передекспоненційного множника для реакцій на межі поділу різних фаз змінюється в широкому діапазоні. Для активаційних процесів повинен існувати взаємозв'язок між уявною енергією активації та передекспоненційним множником, що відмічалось для багатьох класів активаційних процесів, таких як гетерогенний каталіз, десорбція газів з поверхні

твердих тіл та каталітичному розщепленні вторинних спиртів [74]. Хімічне травлення теж є активаційним процесом, тому повинна спостерігатись лінійна залежність між $\ln C_E$ та E , яка описується рівнянням:

$$\ln C_E = aE + b,$$

де a і b – постійні [73, 74, 75, 112].

Така залежність називається *компенсаційною залежністю*, тому що збільшення ентропійного фактору C_E в рівнянні Арреніуса повністю або частково компенсує зменшення степеневого множника $(-E/RT)$.

Полірування CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в іодвмісних та іодвиділяючих травниках на основі H_2O_2 –HI відноситься до активаційних процесів. З температурних залежностей швидкості розчинення CdTe, $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ з використанням графічної залежності $\ln v = f(1/T)$, отримано значення уявних енергій активацій E_a процесу полірування в іодвиділяючих та іодвмісних травильних композицій та передекспоненційних множників C_E . Їх значення змінюються в досить широких межах: E_a від 5,8 до 28,1 кДж/моль, а $\ln C_E$ від 1,6 до 2,5 (табл. 5.1, 5.2). Побудовою графічної залежності $\ln C_E = f(E)$ встановлено, що всі отримані значення описуються прямими лініями. Спостерігається кореляція значень $\ln C_E$ та E_a , яка має вигляд лінійної залежності. Така залежність вказує на наявність *компенсаційного ефекту*.

Для досліджуваних напівпровідникових сполук було визначено 27 пар значень уявної енергії активації та передекспоненційного множника (табл. 5.1, 5.2). Побудована графічна залежність має вигляд прямої (рис. 5.1): лінійна залежність описується наступним рівнянням:

$$\ln C_E = (1,433 \pm 0,029) + (0,408 \pm 0,002) E_a$$

При використанні досліджуваних сумішей не було помічено різниці в прямих компенсаційних залежностей для іодвмісних та іодвиділяючих розчинів, хоча для інших сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ спостерігається відмінність у компенсаційній залежності при хімічній обробці іодвмісними та іодвиділяючими

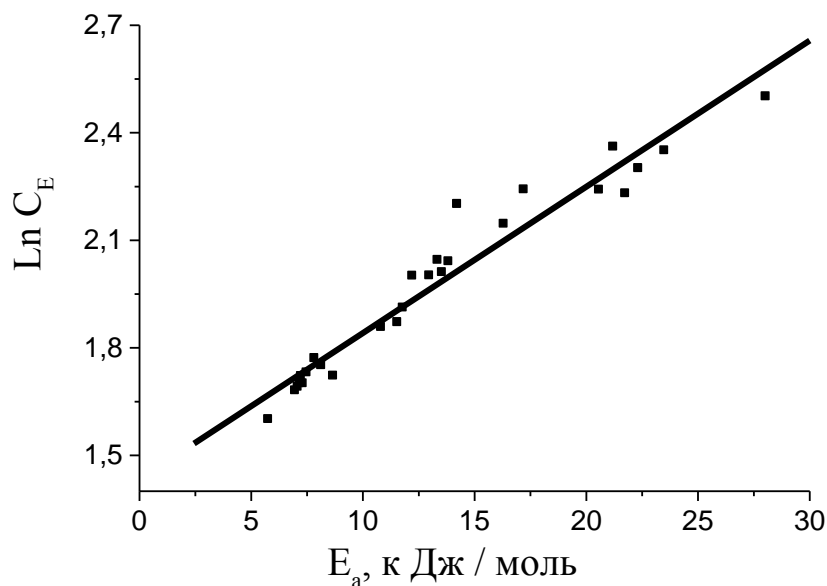


Рис. 5.1. Залежність передекспоненційного множника (C_E) від уявної енергії активації (E_a) процесу розчинення CdTe , $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ в іодвмісних та іодвиділяючих розчинах

розчинами [72]. Це явище авторами пояснюється затратою деякої кількості енергії для переведення молекулярного іоду в активну форму та наступної участі в процесі хімічної взаємодії.

Таблиця 5.1

Уявна енергія активації (E_a) та логарифм передекспоненціального множника ($\ln C_E$) процесу розчинення CdTe та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в розчинах I_2 —розчинник

Розчин	8 мас. % I_2 в CH_3OH		12 мас. % I_2 в ДМФА		8 мас. % I_2 в НІ	
Матеріал	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$	E_a , кДж/моль	$\ln C_E$
CdTe	28,05	2,50	12,23	2,00	6,98	1,68
$\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$	21,76	2,23	13,56	2,01	7,5	1,73
$\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$	22,35	2,30	11,56	1,87	7,19	1,70
$\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$	23,51	2,35	13,85	2,04	7,85	1,77
$\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$	20,59	2,24	21,23	2,36	7,25	1,72

Уявна енергія активації (E_a) та логарифм передекспоненціального множника ($\ln C_E$) процесу розчинення CdTe, Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te, Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te і Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te в травильних сумішах H₂O₂–HI–органічна кислота

Розчин	H ₂ O ₂ – HI – C ₄ H ₆ O ₆		H ₂ O ₂ – HI – C ₃ H ₆ O ₃		H ₂ O ₂ (46%) – HI – C ₆ H ₈ O ₇		H ₂ O ₂ – HI – C ₆ H ₈ O ₇	
Склад об. %	4 : 81 : 15		4 : 81 : 15		1,25 : 93,75 : 5		4 : 81 : 15	
Матеріал	E _a , кДж/ моль	ln C _E	E _a , кДж/ моль	ln C _E	E _a , кДж/ моль	ln C _E	E _a , кДж/ моль	ln C _E
CdTe	7,33	1,70	8,69	1,72	86,77	3,63	13,36	2,04
Cd _{0,7} Mn _{0,3} Te	8,16	1,75	11,80	1,91	76,66	3,51	12,99	2,00
Cd _{0,57} Mn _{0,43} Te	7,10	1,69	10,83	1,86	-	-	14,24	2,20
Cd _{0,5} Mn _{0,5} Te	5,78	1,60	16,32	2,15	82,13	3,58	17,22	2,24

5.2. Визначення потенціалів саморозчинення CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe в травильних композиціях H₂O₂–HI–лактатна (цитратна) кислота

Для потенціометричного дослідження зразки напівпровідників вирізали у вигляді прямокутних пластин. Особливу увагу приділяли омічності контакту і надійності його ізоляції. Для отримання омічних контактів для CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe на місці контакту осаджували плівку Cu з розчину CuSO₄, до якої припаювали вивід за допомогою індію. Місце контакту і поверхню електроду, що бере участь в експерименті, ізолювали хімічно стійким лаком [5].

Штучно створювали опір контакту, вводячи в розрив кола, що з'єднує електрод з клемою приладу, додатковий зовнішній опір, який імітував контакт. Якщо опір становив $(1-5) \times 10^6$ Ом, то покази потенціалу не змінювались, і таким чином забезпечувались рівноважні умови роботи елементарної комірки.

Встановлено, що неконтрольоване перетворення, яке може відбуватися при p - n -переході, на контакті не змінює потенціал електроду.

Перед початком проведення вимірювань поверхню електроду протравлювали поліруючим травником і ретельно промивали 0,5 М розчином натрій тіосульфату та великою кількістю води. Електродні потенціали вимірювали та записували на персональний комп'ютер з інтервалом 4 секунди за допомогою іонметра И-160М. Електродом порівняння слугував насичений хлор-срібний електрод з потенціалом 0,2445 еВ.

Проведено вимірювання потенціалів розчинення в поліруючих травильних композиціях систем 30 %-ний H_2O_2 –НІ–лактатна кислота (рис. 5.2) та 30 %-ний H_2O_2 –НІ–цитратна кислота (рис. 5.3).

З вказаних графіків видно, що електродні потенціали кадмій телуриду та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ знаходяться в межах 0,05-0,6 В. Найнижчі значення потенціалу під час розчинення в травнику системи H_2O_2 –НІ–цитратна

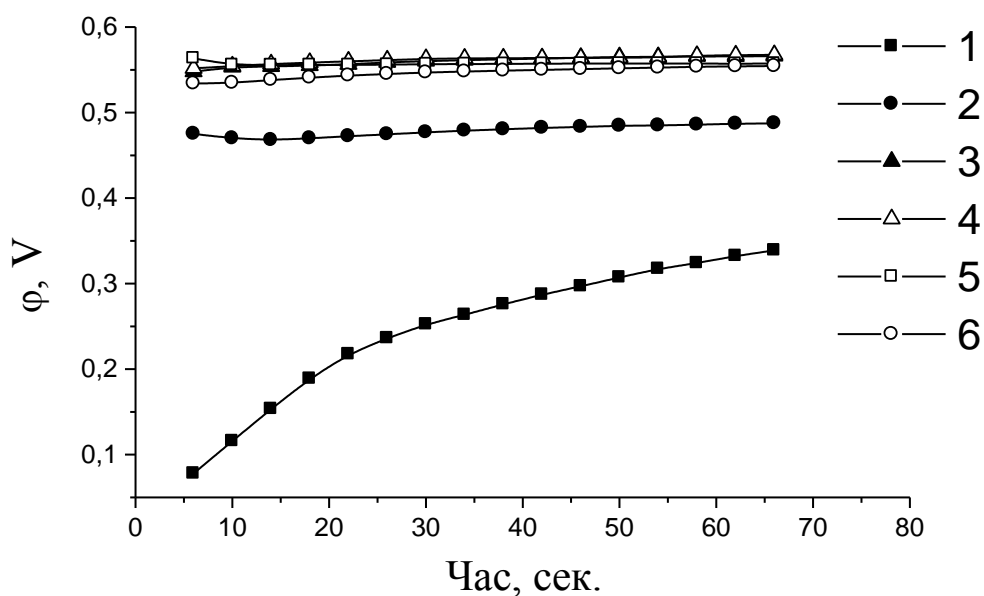


Рис.5.2 Електродні потенціали розчинення CdTe (1), $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$ (3), $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ (4), $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ (5) та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (6) в поліруючому розчині системи 30 %-ний H_2O_2 –НІ–лактатна кислота

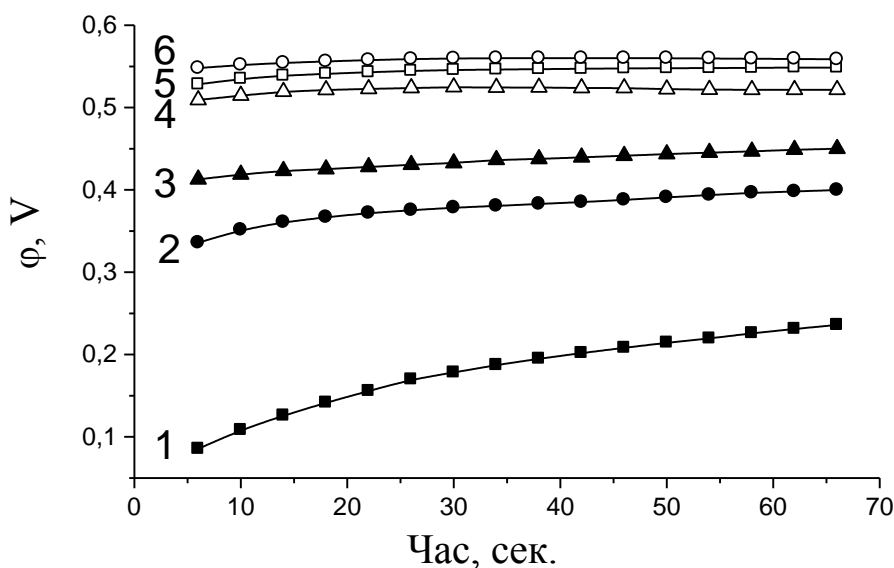


Рис.5.3 Електродні потенціали розчинення CdTe (1), Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te (2), Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te (3), Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te (4), Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te (5) та Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te (6) в поліруючому розчині системи: (30%-ний H₂O₂ – HI – цитратна кислота)

кислота та H₂O₂–HI–лактатна кислота має CdTe (0,1-0,3 В). В усіх випадках спостерігається збільшення значення електродного потенціалу в розчині із збільшенням концентрації марганцю в складі твердого розчину, причому для Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te, Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te та Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te їх величини майже однакові, що свідчить про однаковий механізм травлення вказаних напівпровідників. Для травильної композиції H₂O₂–HI–цитратна кислота різниця потенціалів для різних концентрацій Mn більш помітна, що, можливо, пов'язано з кращими комплексоутворюючими властивостями цитратної кислоти по відношенню до іонів Mn²⁺.

З часом електрорушійна сила гальванічного елемента починає незначно зростати, що свідчить про пасивацію процесу розчинення. Це може бути пов'язано з утворенням на поверхні зразка елементарного телуру.

При порівнянні діаграми Пурбе системи Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te–H₂O (рис. 5.4) [6, 7] з отриманими результатами, видно, що в кислому середовищі при значенні $\phi = 0,1-0,6$ В утворюються саме іони Cd²⁺, Mn²⁺, Te⁴⁺.

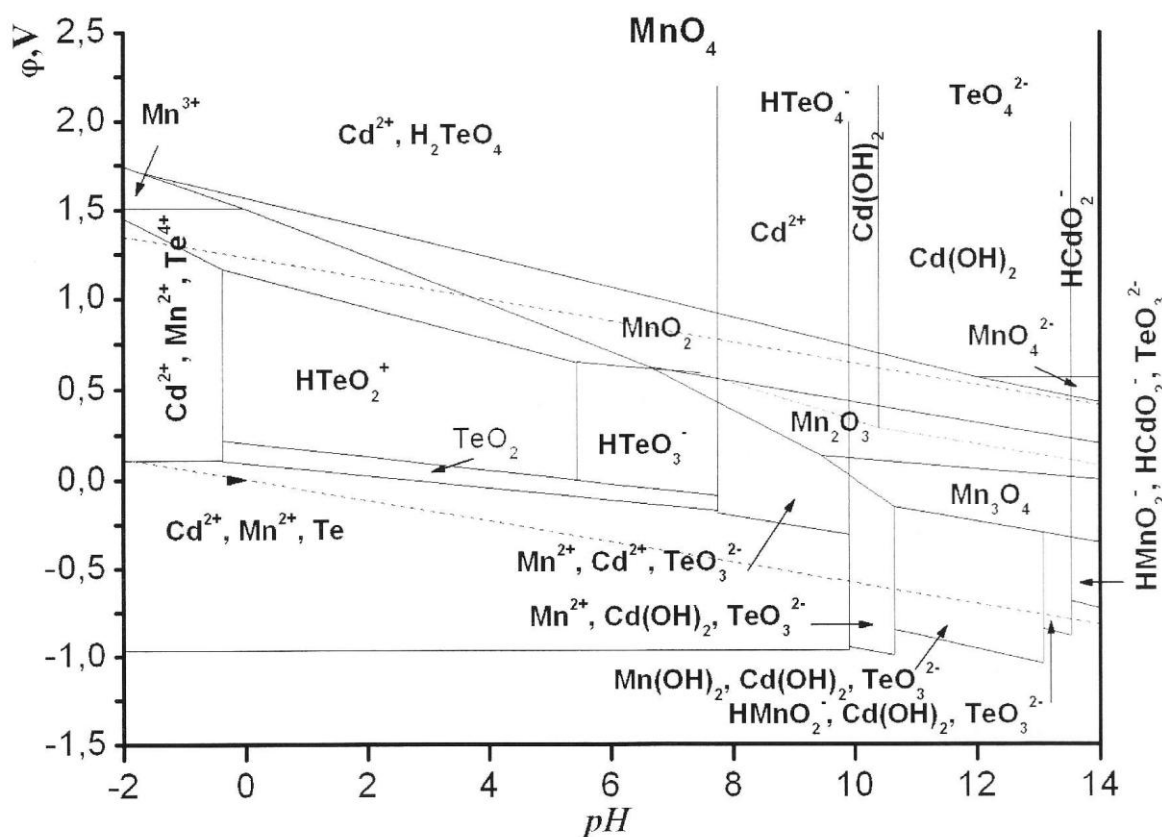
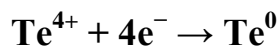


Рис. 5.4. Діаграма Пурбе системи $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te} - \text{H}_2\text{O}$

Тому можна зробити висновок про проходження розчинення за наступними реакціями:



Пасивація поверхні кристалу телуру може відбуватись внаслідок відновлення іонів Te^{4+} до Te^0 :



Процес травлення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в кислому середовищі обмежується утворенням шару елементарного телуру на поверхні напівпровідника, внаслідок чого спостерігається пасивація поверхні та збільшення електродних потенціалів розчинення з часом.

5.3. Хіміко-механічне полірування CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ травниками на основі системи H_2O_2 –HI–цитратна кислота

Параметри і характеристики фоторезисторів та фотодіодів суттєво залежать від стану поверхні чутливих елементів. В зв'язку з цим в технології напівпровідникових матеріалів при виготовленні робочих елементів існують надзвичайно жорсткі вимоги: поверхня кристалів повинна бути однорідною, гладкою, без забруднень. Цим вимогам в найбільшій мірі відповідає хіміко-механічне полірування поверхні монокристалів та епітаксійних плівок. Про вплив різних способів обробки поверхні зразків на спектральний розподіл фоточутливості повідомляється в роботах [113-115]. В роботах [116, 117] узагальнено і систематизовано літературні дані по механічній та хіміко-механічній обробці напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$.

На основі досліджених розчинів вибрано поліруючу композицію системи 30 %-ний H_2O_2 –HI–цитратна кислота, яка травить вказані матеріали із швидкістю ХДП 8-10 мкм/хв. Такими властивостями володіє розчин із співвідношенням компонентів (в об. %): $2 \text{H}_2\text{O}_2 + 83 \text{HI} + 15 \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, який обрано *базовим поліруючим травником 1Б*. Швидкості розчинення матеріалів під час ХМП завжди більші, ніж при ХДП, оскільки крім хімічної дії на кристал чиниться механічний вплив. Тому швидкості обробки напівпровідників збільшуються в декілька разів. Для CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ швидкості полірування при ХМП у порівнянні з ХДП з використанням *базового травника 1Б* зростають в 5-8 раз. Щоб контролювати концентрацію іоду в травильній композиції і покращити умови проходження дифузійних процесів під час ХМП іодвиділяючий *базовий травник 1Б* додатково розводили в'язкими розчинниками (80 %-ною лактатною кислотою, етиленгліколем або гліцерином).

На скляний полірувальник, обтягнутий батистом та змочений приготвленим розчином, подавали *базовий травник 1Б* із швидкістю 2 мл за 1 хв. Полірування проводили протягом 2-10 хв при температурі 297 К, після чого для видалення залишків реагентів з поверхні кристалу зразки промивали

0,5 М розчином натрій тіосульфату і великою кількістю дистильованої води. Потім їх висушували в струмені сухого повітря.

На рис 5.5 представлена залежність швидкості розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ і $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ від розведення базового *травника 1Б* розчином 80 %-ої лактатної кислоти. Видно, що при розведенні базового травника спостерігається зменшення швидкості розчинення матеріалів від 40 до 0,5 мкм/хв. З найбільшою швидкістю відбувається ХМП монокристалу твердого розчину $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$, а найповільніше травиться $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$, що, ймовірно, пов'язано з будовою кристалічної ґратки та твердістю матеріалів.

Аналогічний вигляд мають криві залежності швидкості ХМП від розведення *травника 1Б* етиленгліколем та гліцерином (рис. 5.6 та 5.7). Помітно, що при розведенні *травника 1Б* етиленгліколем та гліцерином, швидкості розчинення CdTe мають більші значення від швидкості полірування

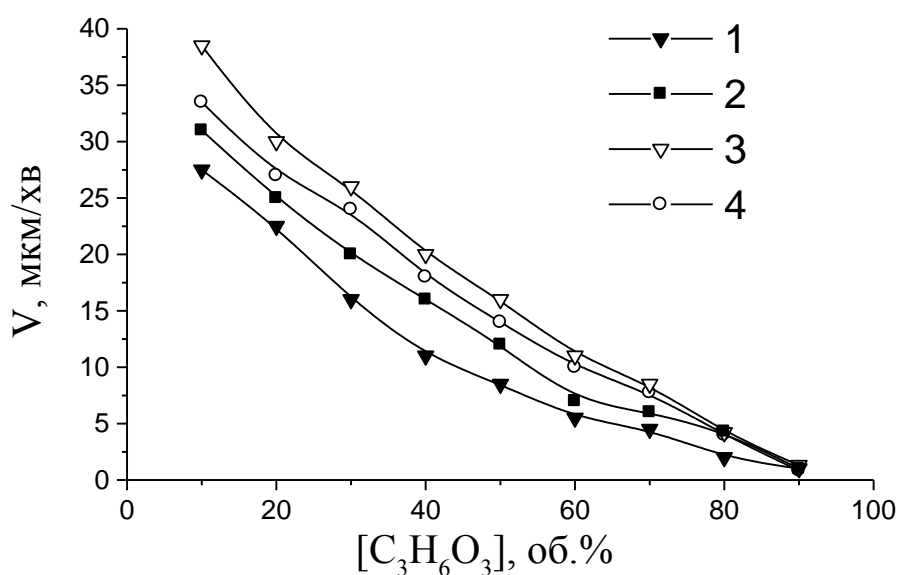


Рис. 5.5 Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1), $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ (3) та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (4) від розведення базового *травника 1Б* 80%-ною лактатною кислотою

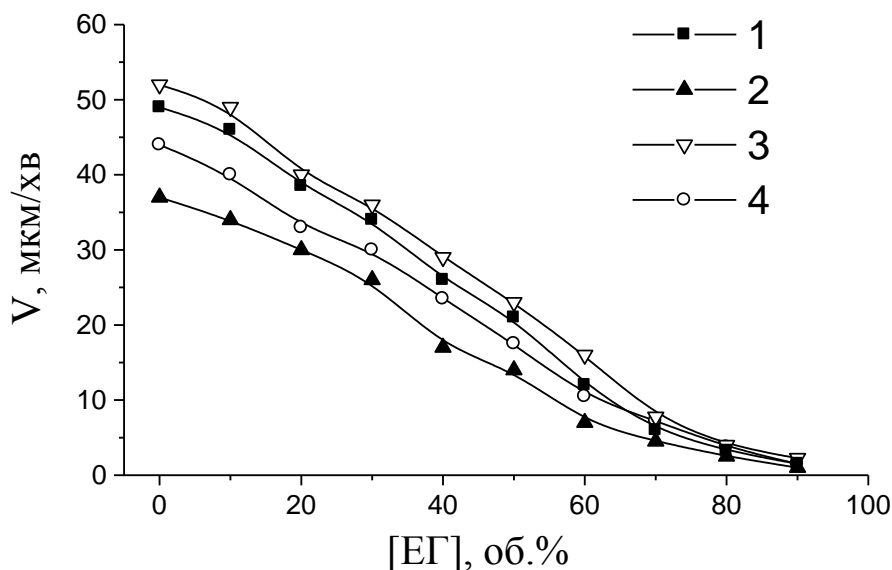


Рис. 5.6. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1), $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ (3) та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (4) від розведення базового *травника 1Б* етиленгліколем

$\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$, хоча розведення лактатною кислотою характеризується зворотнім ефектом. Це, можливо, пов'язано з тим, що іони мангану легше утворюють комплексні сполуки з лактатною кислотою, ніж іони кадмію. Визначено вплив органічного розчинника на швидкість і якість ХМП. В травниках збагачених розчинником, швидкість полірування зменшується, а якість отриманої поверхні покращується при заміні розчинників в ряду: **лактатна кислота** → **етиленгліколь** → **гліцерин**. Очевидно, це пов'язано із збільшенням в'язкості органічних речовин в цьому ряду.

Використання більш концентрованого травильного розчину (30 об.% *травника 1Б* + 70 об.% розчинника) змінює залежність швидкості розчинення від вмісту в'язкого компонента, при цьому швидкість ХМП досліджуваних зразків зменшується з використанням розчинників у наступній послідовності: **етиленгліколь** → **гліцерин** → **лактатна кислота**. Це може бути пов'язано з

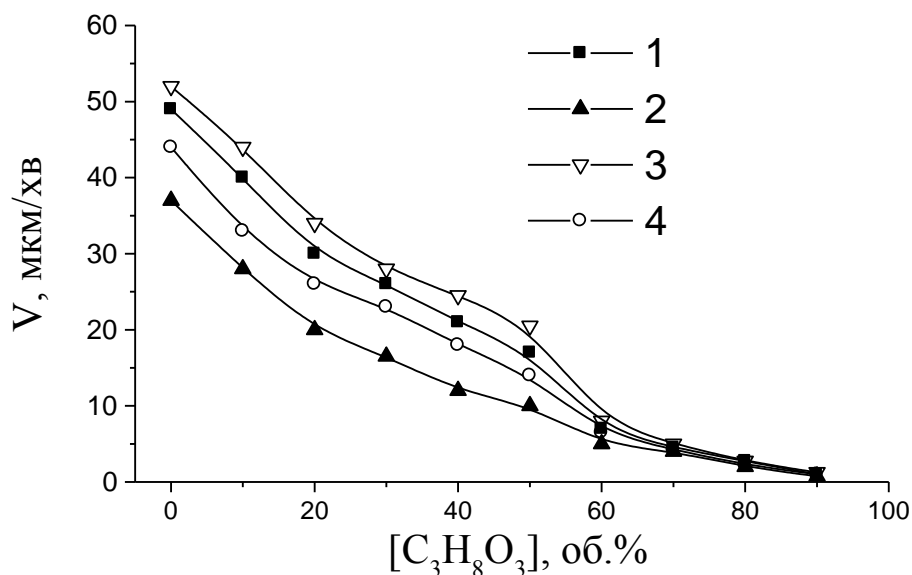


Рис. 5.7. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1), Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te (2), Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te (3) та Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te (4) від розведення базового *травника 1Б* гліцеринном

різними комплексоутворюючими властивостями органічних компонентів по відношенню до катіонів, які утворюються в результаті хімічної взаємодії.

Розроблені нами травильні композиції можна використовувати для ХМП тонких епітаксійних плівок CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe.

5.4. Хіміко-механічне полірування CdTe та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe розчинами на основі системи H₂O₂–HI–лактатна кислота

Для ХМП кадмій телуриду та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe на основі травильних композицій системи H₂O₂–HI–лактатна кислота було використано базовий *травник 2Б* складу (в об. %): 2 H₂O₂ + 53 HI + 45 C₃H₆O₃. Швидкість ХДП для досліджуваних напівпровідників в такому травнику становить 4-6 мкм/хв. Встановлено, що швидкість ХМП у порівнянні з ХДП з використанням базового *травника 2Б* збільшується в 7-10 разів. Щоб розводити *травник 2Б* брали ті ж самі органічні речовини, що і в попередніх дослідженнях: 80 %-на лактатна кислота, етиленгліколь та гліцерин.

Із розведенням базового травника в усіх досліджуваних травильних розчинах спостерігається зменшення швидкості ХМП від 41 до 0,5 мкм/хв. Найбільші швидкості полірування ХМП спостерігаються у напівпровідника $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$, дещо меншими значеннями швидкостей знімання матеріалу характеризується $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$, а твердий розчин $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ характеризується найменшою швидкістю ХМП. Кадмій телурид, можливо, за рахунок меншої активності кадмію в порівнянні з марганцем має нижчі швидкості ХМП, ніж у випадку твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Встановлено, що найменшими швидкостями розчинення володіють травильні суміші при розведенні базового *травника 2Б* лактатною кислотою (рис. 5.8), як це мало місце і при використанні базового *травника 1Б* на основі водних розчинів H_2O_2 — HI —цитратна кислота (рис. 5.5).

З рис. 5.9. видно, що розведення *травника 2Б* етиленгліколем призводить до прискорення ХМП CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ у порівнянні з попередніми розчинами, причому якість отриманої поверхні після обробки цими травниками стає кращою.

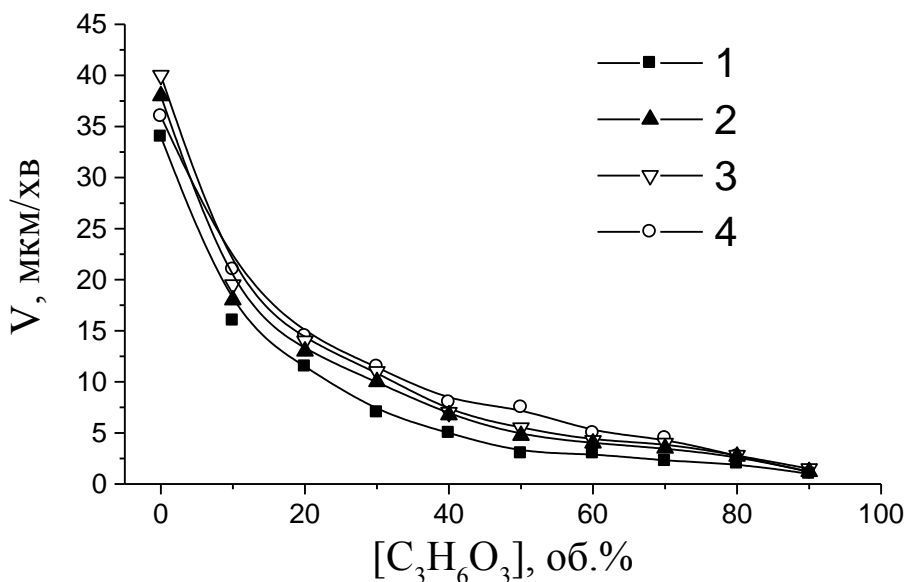


Рис. 5.8. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1), $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ (2), $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ (3) та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ (4) від розведення базового *травника 2Б* 80 %-ною лактатною кислотою

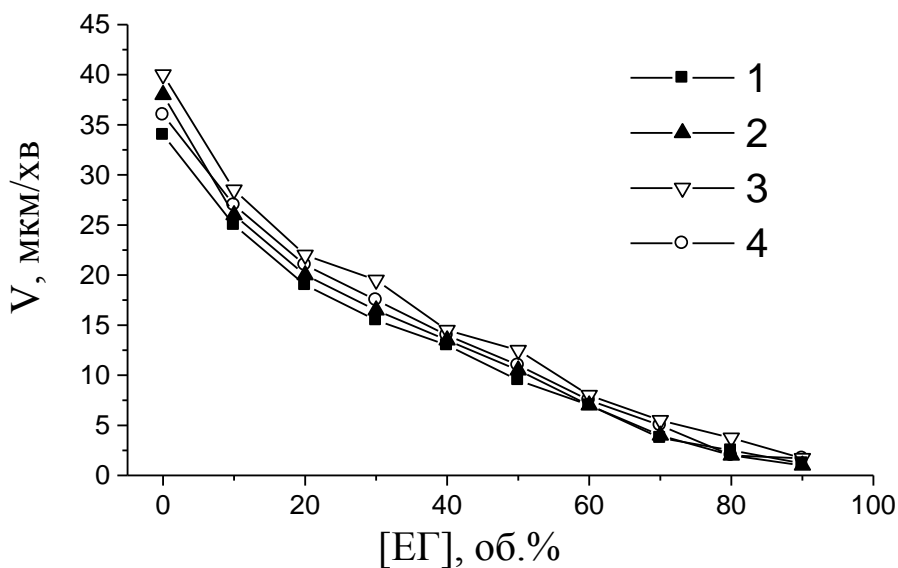


Рис. 5.9. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1), Cd_{0.7}Mn_{0.3}Te (2), Cd_{0.57}Mn_{0.43}Te (3) та Cd_{0.5}Mn_{0.5}Te (4) від розведення базового *травника 2Б* етиленгліколем

Проміжні швидкості ХМП досліджуваних напівпровідникових сполук отримуємо при розведенні базового *травника 2Б* гліцерином (рис. 5.10.). Аналіз отриманої після такої обробки поверхні свідчить про найкращі поліруючі властивості травильних сумішей на основі *травника 2Б*, розведеного гліцерином.

Таким чином, залежність швидкості ХМП кадмій телуриду та твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe травильними композиціями на основі системи H₂O₂–НІ–лактатна кислота при розведенні їх органічними розчинниками зменшуються в залежності від природи останніх в послідовності: **лактатна кислота** → **гліцерин** → **етиленгліколь**, а якість отриманої поверхні покращується в ряду: **лактатна кислота** → **етиленгліколь** → **гліцерин**.

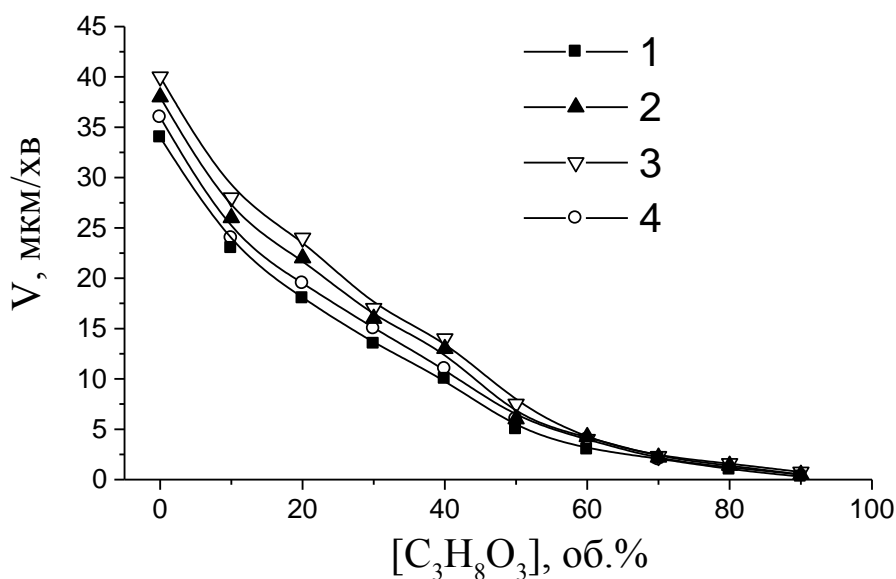


Рис. 5.10. Залежність швидкості ХМП монокристалів CdTe (1), Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te (2), Cd_{0,57}Mn_{0,43}Te (3) та Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te (4) від розведення базового *травника* 2Б гліцеринном

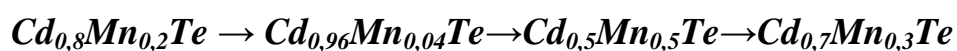
5.5. Оптимізація складів іодвмісних та іодвиділяючих травильних композицій для хімічної обробки монокристалів CdTe та Cd_{1-x}Mn_xTe

За отриманими результатами досліджень можна узагальнити особливості травлення CdTe і твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe в травниках досліджуваних систем. Дослідження швидкості травлення вказаних напівпровідників іодвмісними розчинами проводили за однакових умов: $T = 293\text{K}$ і $\gamma = 82\text{ хв}^{-1}$, тому особливості розчинення залежать від складу травильних композицій та природи твердих розчинів.

Іодвмісні травильні суміші мають швидкості полірування ХДП від 2 до 16,5 мкм/хв (табл. 5.3), причому ці значення залежать від природи розчинника. Іодметанольні розчини характеризуються найнижчими швидкостями полірування Cd_{1-x}Mn_xTe (2-5 мкм/хв). При порівнянні швидкостей травлення твердих розчинів спостерігається залежність швидкості полірування від концентрації мангану в їх складі: швидкість розчинення кристалів збільшується

із підвищенням концентрації Mn в складі твердого розчину. Це може бути пояснено більш вираженими відновними властивостями іонів мангану у порівнянні з іонами кадмію. Відповідно, заміщення кадмію на марганець супроводжується підвищенням реакційної здатності твердих розчинів до іоду.

Травильні суміші іоду в диметилформаміді володіють більшими швидкостями полірування у порівнянні з розчинами I₂–метанол (4,8-6,8 мкм/хв.), але концентраційні межі розчинів, які володіють поліруючими властивостями, є меншими. Так, для досліджуваних напівпровідникових сполук поліруючими властивостями володіють розчини з 8-15 мас. % I₂ в метанолі і лише 9-12 мас. % в ДМФА. Залежність швидкості травлення твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe від концентрації марганцю має інший характер, ніж для системи I₂ – CH₃OH. Швидкість полірування досліджуваних зразків розчинами I₂ – ДМФА збільшується в такій послідовності:



Це може бути пов'язано з різною мікротвердістю зразків, і така послідовність відображає зменшення мікротвердості твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe [5].

Найбільшими швидкостями ХДП CdTe і твердих розчинів Cd_{1-x}Mn_xTe іодвмісними травниками із досліджуваних систем володіють композиції системи I₂–HI. Із зменшенням вмісту кадмію у напівпровіднику спостерігається

Таблиця 5.3

Швидкості полірування ХДП (*v*) монокристалів CdTe та Cd_{1-x}Mn_xTe в травильних сумішах I₂ – розчинник

Напівпровідник	(8-15)% I ₂ в CH ₃ OH	(9-12) % I ₂ в ДМФА	(3-15) % I ₂ в HI
	<i>v</i> полірування, (мкм/хв)		
CdTe	1,9-2,3	5,3-7,2	11,3-14,8
Cd_{0,96}Mn_{0,04}Te	2,3-2,7	5,0-6,3	11,0-13,5
Cd_{0,8}Mn_{0,2}Te	2,5-3,0	4,8-5,8	11,8-14,0
Cd_{0,7}Mn_{0,3}Te	2,5-4,0	6,0-6,8	12,5-15,5
Cd_{0,5}Mn_{0,5}Te	2,6-5,0	5,5-6,7	13,3-16,5

підвищення швидкості полірування $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ від 11 до 16,5 мкм/хв, хоча кадмій телурид розчиняється трохи швидше за $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$.

Інформацію про склади травильних композицій та швидкості розчинення CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в розчинах систем H_2O_2 – НІ – органічна кислота з використанням гідроген пероксиду різної концентрації містить табл. 5.4. З аналізу отриманих результатів видно, що швидкості полірування ХДП досліджуваних напівпровідників мають значення в межах 4-16 мкм/хв як для розчинів з 46 %-ним H_2O_2 , так і для 30 %-ного H_2O_2 . В усіх випадках із збільшенням концентрації Mn в складі твердого розчину $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ збільшуються концентраційні межі поліруючих розчинів.

Спостерігається залежність діапазону травильних композицій, придатних для полірування досліджуваних напівпровідникових сполук, від вихідної концентрації H_2O_2 : із розведенням окисника з 46 % до 30 % H_2O_2 збільшується інтервал поліруючих розчинів. Для всіх розчинів спостерігаються загальні закономірності розчинення кадмій телуриду та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Із збільшенням концентрації органічного компонента в складі травильних композицій H_2O_2 –НІ–органічна кислота швидкості полірування і травлення зменшуються. Для систем на основі пергідролію спостерігається підвищення швидкості розчинення напівпровідникових сполук із збільшенням концентрації H_2O_2 в складі травника і, досягнувши насичення при 6 об. % H_2O_2 , починається сповільнення аж до повної пасивації поверхні зразка. При використанні травників на основі 46 %-ного H_2O_2 можна відмітити сповільнення швидкостей розчинення напівпровідників із збільшеннями вмісту гідроген пероксиду.

Застосування різних органічних кислот впливає на якість отриманої під час травлення поверхні та діапазон розчинів з поліруючими властивостями. Нами встановлено покращення якості оброблюваної поверхні та збільшення концентраційних меж поліруючих розчинів при використанні органічних розчинників в такій послідовності: **оксалатна кислота – тартратна кислота – лактатна кислота – цитратна кислота**, причому вихідна концентрація H_2O_2 на цю послідовність не впливає. Це може бути пов'язано з покращенням

Склади поліруючих іодвиділяючих композицій на основі системи H_2O_2 –HI для
ХДП монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Система розчинів	Склади травників, об. %	Швидкість ХДП, мкм/хв
CdTe		
46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	(1-2) : (98-99) : (0-7)	9-14
46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	(1-2) : (89-99) : (0-10)	13-16
30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	(2-6) : (53-98) : (0-45)	4-15
30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	(2-6) : (38-98) : (0-60)	4-14
46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	(1-2) : 89-99 : (0-10)	10-16
30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	(2-6) : (48-98) : (0-50)	4-15
$\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$		
46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	(1-2) : (89-99) : (0-10)	5-9
46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	(1-2) : (87-99) : (0-12)	4-11
$\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$		
46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	(1-2) : (87-99) : (0-12)	6-11
$\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$		
46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	(1-2) : (89-99) : (0-10)	4-9
46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	(1-2) : (85-99) : (0-14)	3-9
30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	(2-6) : (53-98) : (0-45)	4-14
30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	(2-6) : (38-98) : (0-60)	4-14
46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	(1-2) : (88-99) : (0-10)	4-9
30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	(2-6) : (48-98) : (0-50)	5-16
$\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$		
30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	(2-6) : (43-98) : (0-55)	2-15
30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	(2-6) : (38-98) : (0-60)	4-15
30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	(2-6) : (48-98) : (0-50)	4-16
$\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$		
46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	(1-2) : (84-99) : (0-15)	6-12
46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	(1-2) : (84-99) : (0-15)	5-11
30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	(2-7) : (48-98) : (0-50)	4-14
30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	(2-6) : (38-98) : (0-60)	4-14
46 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	(1-2) : (84-99) : (0-15)	4-12
30 %-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	(2-6) : (48-98) : (0-50)	5-14

в цьому ряді комплексоутворюючих властивостей органічних кислот за рахунок збільшення COOH-груп по відношенню до продуктів взаємодії кадмій телуриду та $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з іодом, що виділяється.

5.6. Дослідження мікроструктури та шорсткості хімічно полірованих поверхонь кадмій телуриду і твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в іодвмісних та іодвиділяючих розчинах

Поверхня монокристалів CdTe і твердих розчинів $\text{Cd}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0,57}\text{Mn}_{0,43}\text{Te}$ та $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ після хіміко-динамічного і хіміко-механічного полірування розробленими в роботі травильними композиціями має дзеркальний вигляд, а її мікроструктура характеризується високою якістю.

На рис. 5.11. представлено дані профілографічного та мікроструктурного аналізів поверхні кристалу кадмій телуриду, а на рис. 5.12. – поверхні твердого розчину $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ після ХМП з використанням травильної композиції H_2O_2 –НІ–цитратна кислота, яка розведена лактатною кислотою у співвідношенні 1 : 4.

Встановлено, що на поверхні досліджуваних зразків після ХМП, як правило, середнє арифметичне відхиленням профілю R_a не перевищує 0,03 мкм, висота нерівностей профілю R_z менше 0,05 мкм, усереднена величина відхилення шорсткості rms має значення до 0,05 мкм. Це свідчить про високу якість полірування поверхні зразків.

Аналогічні фотографії мікроструктур отримано після ХДП та ХМП досліджуваних напівпровідникових сполук в оптимізованих у даній роботі іодвмісних та іодвиділяючих травильних композиціях.

Таким чином, розроблені іодвмісні та іодвиділяючі травники характеризуються високою поліруючою здатністю, а оптимізовані режими обробки досліджуваних монокристалів дають можливість отримувати поліровані поверхні високої якості.

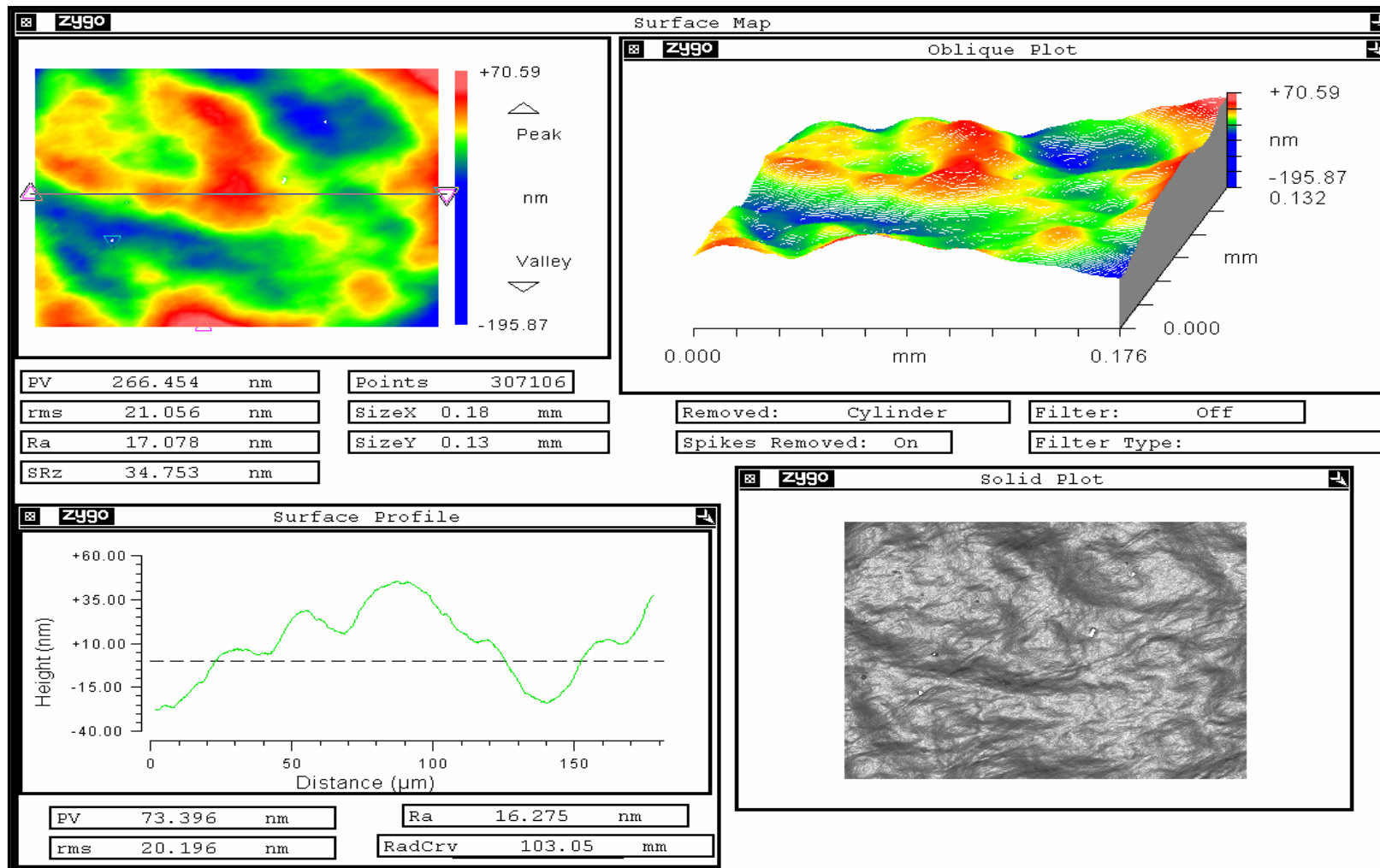


Рис. 5.11. Поверхня кристалу CdTe після ХМП в травильній суміші 30%-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ розведений з лактатною кислотою у співвідношенні 1 : 4

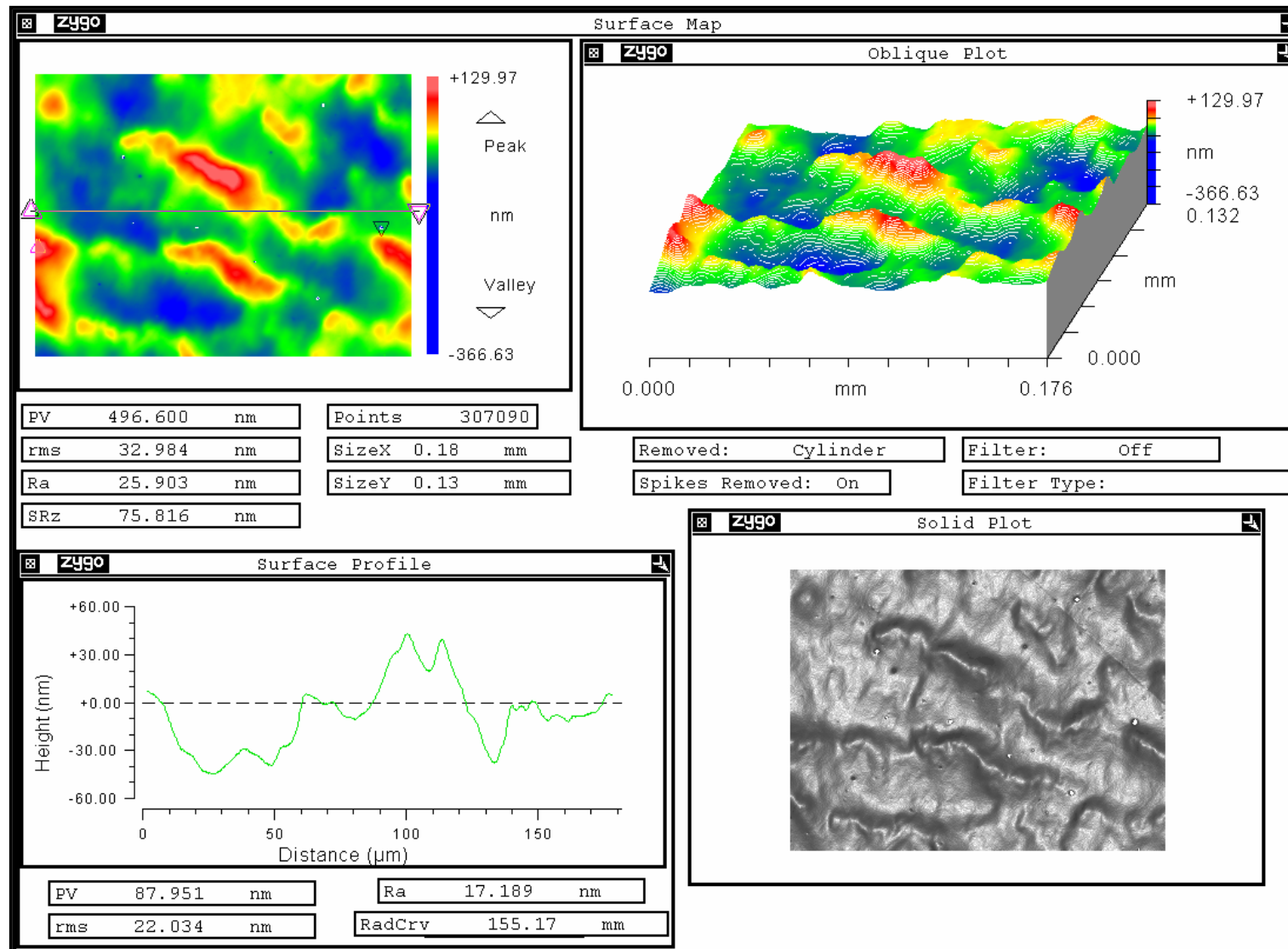


Рис. 5.12. Поверхня кристалу $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ після ХМП в травильній суміші 30%-ний H_2O_2 – HI – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ розведений з лактатною кислотою у співвідношенні 1 : 4

Висновки до розділу 5

Встановлено існування взаємозв'язку між уявною енергією активації та передекспоненційним множником (так звана *компенсаційна залежність*) під час розчинення CdTe і твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в іодвмісних та іодвиділяючих травильних композиціях, причому на цю залежність не впливає характер розчинів та природа напівпровідника.

Аналіз електрохімічних процесів підтвердив, що процес травлення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в кислому середовищі відбувається з утворенням іонів Cd^{2+} , Mn^{2+} та обмежується утворенням шару елементарного телуру на поверхні напівпровідника, внаслідок чого спостерігається часткова пасивація поверхні.

На основі водних розчинів H_2O_2 –HI–цитратна (лактатна) кислота розроблено травильні композиції з малими швидкостями полірування для ХМП досліджуваних напівпровідникових матеріалів. Визначено вплив природи органічного розчинника при розведенні базового травника на швидкість ХМП та якість поверхні кристалу. Виявлено, що швидкість полірування зменшується при заміні органічного розчинника, введеного до базового травника, в послідовності: *лактатна кислота* \rightarrow *гліцерин* \rightarrow *етиленгліколь*, а якість отриманої після полірування поверхні покращується в ряду розчинників: *лактатна кислота* \rightarrow *етиленгліколь* \rightarrow *гліцерин*.

За даними мікроструктурного та профілометричного аналізів показано, що після хімічної обробки монокристалів CdTe і твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ іодвмісними та іодвиділяючими травниками отримується полірована поверхня високої якості ($R_z \leq 0,05$ мкм).

В результаті проведених досліджень розроблено та оптимізовано травильні композиції і режими проведення операцій хіміко-механічного та хіміко-динамічного полірування поверхні кристалів твердих розчинів на основі кадмій телуриду.

ВИСНОВКИ

1. Вперше визначено характер та швидкість фізико-хімічної взаємодії монокристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з іодвмісними ($\text{I}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{I}_2 - \text{ДМФА}$, $\text{I}_2 - \text{HI}$) та іодвиділяючими ($\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI}$ – розчинник) травильними композиціями, побудовано діаграми „*склад травника – швидкість травлення*” і встановлено концентраційні межі поліруючих, селективних та неpolіруючих розчинів.

2. Встановлено вплив різних розчинників в складі іодвиділяючих водних розчинів систем $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{HI}$ – розчинник на процес хімічного травлення CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Визначено, що при поступовій заміні розчинника в ряду органічних кислот „*оксалатна → тартратна → лактатна → цитратна*” збільшуються області поліруючих травильних композицій та покращуються їх полірувальні властивості.

3. Показано, що застосування H_2O_2 як окисника в складі іодвиділяючих розчинів сприяє формуванню травників з широким діапазоном швидкостей хіміко-динамічного (1-16 мкм/хв) та хіміко-механічного полірування (0,3-55 мкм/хв), при цьому використання 30%-го H_2O_2 покращує якість поверхні і збільшує концентраційні межі полірувальних травильних композицій порівняно з більш концентрованим вихідним H_2O_2 .

4. Виявлено вплив складу твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ на швидкість і характер їх розчинення в іодвмісних та іодвиділяючих травниках. Показано, що із збільшенням вмісту мангану від 4 до 50 ат. % спостерігається незначне прискорення швидкостей травлення і розширення концентраційних меж розчинів з полірувальними властивостями.

5. На основі електрохімічних досліджень встановлено, що процес травлення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в кислому середовищі відбувається з утворенням іонів Cd^{2+} , Mn^{2+} і обмежується утворенням шару елементарного телуру на поверхні напівпровідника, внаслідок чого спостерігається часткова пасивація поверхні.

6. Встановлено існування компенсаційної залежності в кінетиці хімічного полірування кадмій телуриду і твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ іодвмісними ($\text{I}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{I}_2 - \text{ДМФА}$, $\text{I}_2 - \text{НІ}$) та іодвиділяючими ($\text{H}_2\text{O}_2 - \text{НІ}$ – розчинник) травильними композиціями.

7. Визначено вплив розведення базових поліруючих травників органічними розчинниками на швидкість ХМП та якість полірованих поверхонь кристалів. Швидкість травлення зменшується при заміні органічного розчинника в послідовності: *лактатна кислота – гліцерин – етиленгліколь*, а якість отриманої поверхні після полірування покращується в ряду розчинників: *лактатна кислота – етиленгліколь – гліцерин*.

8. На основі отриманих експериментальних результатів розроблено серію іодвмісних та іодвиділяючих поліруючих травильних композицій, оптимізовано їх склади і технологічні режими ХДП та ХМП поверхні CdTe і твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Triboulet R. Growth and characterization of cadmium manganese telluride ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) and manganese monotelluride; contribution to the cadmium telluride-manganese telluride pseudobinary phase diagram determination / R.Triboulet, G.Didier // J. Cryst. Growth. – 1981. – V. 52, № 1. – P. 614-618.
2. Один И.Н. Фазовая диаграмма и люминесцентные свойства твердых растворов системы CdTe-MnTe / И.Н.Один, М.В.Чукичев, М.Э.Рубина // Неорган. материалы. – 2003. – Т. 39, № 4. – С. 425-428.
3. Furdyna J.K. The dependence of the lattice parameter and density of zinc manganese telluride ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) on composition / J.K.Furdyna, W.Giriat, D.F.Mitchell, G.J.Sproule // J. Solid State Chem. – 1983. – V.46, № 3. – P. 349-352.
4. Косяченко Л.А. Особенности электропроводности монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ / Л.А. Косяченко, А.В. Марков, Е.Л. Маслянчук, И.М. Раренко, В.М. Склярчук // Физ. и техн. полупроводн. – 2003. – Т. 37, № 12. – С. 1420-1426.
5. Дремлюженко С.І. Фізико-хімічні аспекти одержання сплавів та обробки поверхні напівпровідників CdSb , CdTe і твердих розчинів на їх основі: дис. ... кандидата хім. наук: 02.00.21/ Дремлюженко Сергій Іванович. – Чернівці, 2009. – 182 с.
6. Dremlyuzhenko S.G. The effect of treatment on CdTe , $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ surface stoichiometry / S.G.Dremlyuzhenko, Z.I.Zakharuk, A.I.Savchuk, P.M.Fochuk // Phys. stat. sol. (b). – 2007. V.244, № 5. – P.1650-1654.
7. Дремлюженко С.Г. Термодинамический прогноз и потенциометрические исследования процессов растворения $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в кислых и щелочных средах / С.Г.Дремлюженко, А.Г.Волощук, З.И.Захарчук, И.Н.Юрийчук // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 71, № 1. – С. 2241-2244.
8. Перевошиков В.А. Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников / В.А.Перевошиков // Высокочистые вещества. – 1995. – № 2. – С. 5-29.

9. Возмилова Л.И. Исследование локального травления GaAs и InP диметилфоамидными растворами брома / Л.И.Возмилова, М.М.Бердиченко // Неорган. материалы. – 1980. – Т.16, № 1. – С.13-17.
10. Notten P.H.L. The electrochemistry of InP in Br₂/HBr solutions and its relevance to etching behaviour / P.H.L.Notten, A.A.J.M.Damen // Appl. Surf. Sci. – 1987. – V. 28. – P. 331-334.
11. Венгель П.Ф. Растворение InSb в растворах системы Br₂–HBr–H₂O / П.Ф.Венгель, В.Н.Томашик // Неорган. материалы. – 1996. – Т. 32, № 1. – С. 23-25.
12. Strehlow W.H. Chemical polishing of II-VI compounds / W.H.Strehlow // J. Appl. Phys. – 1969. – V. 40, № 7. – P. 2928-2932.
13. Томашик В.Н. Полирующее травление полупроводниковых соединений типа A^{II}B^{VI} / В.Н.Томашик, З.Ф.Томашик // Неорган. материалы. – 1997. – Т. 33, № 12. – С. 1451-1455.
14. Ponpon J.P. Measurement of barrier height etched *p*-type CdTe / J.P.Ponpon, M.Saraphy, E.ButtIng, P.Siffert // Phys. status solidi (a). – 1980. – V. 59. № 1. – P. 259-262.
15. Amirtharaj P.M. Raman scattering study of the properties and removal of excess of tellurium on CdTe-surface / P.M.Amirtharaj, F.M.Pollar // Appl. Phys. Lett. – 1984. – V. 45, № 7. – P. 789 – 791.
16. Гутаковский А.К. Исследование состояния поверхности CdTe / А.К.Гутаковский, В.М.Елисеев, Р.И.Любинская, Н.В.Лях [и др.] // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1988. – № 9. – С. 80 – 88.
17. Венгель П.Ф. Химическое травление теллурида кадмия растворами брома в бромистоводородной кислоте / П.Ф.Венгель, В.Н.Томашик, А.В.Фомин // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т. 65, № 4. – С. 923-925.
18. Мямлин В.А. Электрохимия полупроводников / В.А.Мямлин, Ю.В.Плесков – М. : Наука. – 1965. – 334 с.

19. Somogyi M. Etching of GaP surfaces in aqua regia and in the bromine-methanol-water system / M.Somogyi, V.Schiller // Krist. und Techn. – 1978. – V. 13. – P. 293.

20. Adachi S. Chemical etching characteristics of (001) InP / S.Adachi, H.Kawaguchi // J. Electrochem. Soc. – 1981. – V. 128, № 6. – P. 1342-1349.

21. Chin B.H. Bromine/methanol polishing of (100) InP. Dependence on bromine concentration / B.H.Chin, K.L.Lee // J. Electrochem. Soc. – 1990. – V. 137, № 2. – P. 663-666.

22. Aspnes D.E. Chemical etching and cleaning procedures for Si, Ge, and some III-V compound semiconductors / D.E.Aspnes, A.A.Studna // Appl. Phys. Lett. – 1981. – V. 39, № 4. – P. 316-318.

23. Aspnes D.E. Preparation of high-quality surfaces on semiconductors by chemical etching / D.E.Aspnes, A.A.Studna // J. Vac. Sci. and Technol. – 1982. – V. 20, № 3. – P. 488-489.

24. Tarui Y. Preferential etching and etched profile of GaAs / Y.Tarui, Y.Komija, Y.Harada // J. Electrochem. Soc. – 1971. – V. 118, № 1. – P.118.

25. Томашик З.Ф. Химическое травление теллурида кадмия и твердых растворов на его основе в йодметанольных травильных композициях / З.Ф.Томашик, О.Р.Гуменюк, В.Н.Томашик // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2002. – Т. 4, № 2. – С. 159-161.

26. Катаев Г.А. Кинетика растворения арсенида галлия в спиртовых растворах брома и иода / Г.А.Катаев, Л.Н.Возмилова, Н.М.Ступина // Вопросы химии. Томский ун-т. – 1977. – № 12. – С. 63-67.

27. Houston B.B. Dislocation etch pits on p-type lead telluride / B.B.Houston, M.K.Norr // J. Appl. Phys. – 1960. – V. 31, № 3. – P. 615-616.

28. Білевич Є.О. Формування полірованої поверхні монокристалів телуриду кадмію та твердих розчинів на його основі в травильних композиціях HNO_3 – HNaI –комплексоутворювач для приладів електронної техніки: дис. ... канд. техн. наук : 05.27.06 / Білевич Євген Олегович. – К., 2002. – 176 с.

29. Galkina O.S. New compositions for chemical polishing of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals / O.S.Galkina, N.N.Grebenyuk, M.V.Dobrotvorskaya [et al.] // Functional Materials. – 2002. – V. 9, № 3. – P. 463-466.

30. Galkina O.S. Studies of methods for chemical treatment of semiconductor detectors based on $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals / O.S.Galkina, N.N.Grebenyuk, M.V.Dobrotvorskaya [et al.] // Functional Materials. – 2001. – V. 8, № 2. – P. 392-394.

31. Bhatt V.P. Chemical and thermal etching of Se–Te whisker crystals / V.P.Bhatt, S.B.Trivedi // J. Cryst. Growth. – 1977. – V. 37, № 1. – P. 23-28.

32. Tomasetta L.R. Liquid phase epitaxial growth of laser heterostructure in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ / L.R.Tomasetta, C.G.Fonstad // Appl. Phys. Lett. – 1974. – V. 24, № 11. – P. 567-570.

33. Іваніцька В.Г. Взаємодія монокристалічного CdTe різної кристалографічної орієнтації з розчинами системи $\text{I}_2\text{--CH}_3\text{OH}$ / В.Г. Іваніцька, З.Ф. Томашик, П.І. Фейчук [та ін.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 3. – С. 15-18.

34. Іваніцька В. Дослідження кінетики розчинення кристалів CdTe в розчинах системи $\text{I}_2\text{--метанол}$ / В.Іваніцька, Л.Щербак // X наукова конференція „Львівські хімічні читання – 2005”, 25-27 трав. 2005 р. : зб. наук. праць. – Львів, 2005. – С. Ф106.

35. Томашик З.Ф. Влияние кристаллографической ориентации монокристаллов CdTe на закономерности их химического травления в растворах иода в диметилфомамиде / З.Ф.Томашик, В.Г.Иваницкая, В.Н.Томашик [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1765-1768.

36. Гуменюк О.Р. Особенности растворения CdTe и твердых растворов $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в травильных смесях системы $\text{I}_2\text{--диметилформамид}$ / О.Р.Гуменюк, З.Ф.Томашик, В.Н.Томашик, П.И.Фейчук // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49, № 10. – С. 1750-1754.

37. А. с. № 1493016 СССР, МКИ³ Н 01 L 21/465. Полирующий травитель для монокристаллов твердых растворов $\text{Hg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ для $x = 0,7-0,9$ / А.А.Сава, З.Ф.Томашик, В.Н.Томашик [и др.] (СССР).

38. А. с. № 1604091 СССР, МКИ³ Н 01 L 21/306. Способ обработки теллурсодержащих материалов / П.Ф.Венгель, В.Н.Томашик, А.В.Фомин [и др.] (СССР).

39. Томашик В.Н. Растворение CdTe в смесях $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ и $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ / В.Н.Томашик, А.А.Сава // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1990. – Т. 26, №6. – С. 1189-1192.

40. Patterson M.H. Surface layers on cadmium telluride / M.H.Patterson, R.H.Williams // J. Phys. D. – 1978. – V. 11, № 5. – P. L83-L86.

41. Томашик В.Н. Исследование химического взаимодействия теллурида кадмия с HNO_3 / В.Н.Томашик, А.А.Сава // III Всес. совещ. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. : Тез. докл. Караганда: Изд. АН КазССР, 1986. С.127.

42. Сава А.А. Взаимодействие CdTe с водными растворами азотной кислоты / А.А.Сава, В.Н.Томашик, И.Б.Мизецкая // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23, № 10. – С. 1639-1642.

43. Томашик В.Н. Состав поверхностных слоев, образующихся при растворении CdTe в кислотных травителях / В.Н.Томашик, А.А.Сава, З.Ф.Томашик, А.В.Фомин // Неорган. материалы. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 44-48.

44. Feldman R.D. Auger electron spectroscopic study of the etching of cadmium telluride and cadmium manganese telluride / R.D.Feldman, R.L.Opila, P.M.Bridenbaugh // J. Vac. Sci. Technol., – 1985. – V. A3, № 5. – P. 1988-1991.

45. Zitter R.N. Raman detection of tellurium layers on surfaces of CdTe / R.N.Zitter // Surf. Sci. – 1971. – V. 28, N 1. – P. 335-338.

46. Gaugash P. Etching of cadmium telluride / P.Gaugash, A.G.Milnes // J. Electrochem. Soc. – 1981. – V.128, N 4. – P. 924-926.

47. Strong R.L. Growth mechanisms of anodic oxide and sulfide films on HgCdTe / R.L. Strong // J. Vac. Sci. Technol. – 1987. – V. A5, №4. P.2003-2006.

48. Сава А.А. Механизмы травления теллурида кадмия в растворах системы $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ / А.А.Сава, В.Н.Томашик, И.К. Карпов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24, № 9. – С. 1473-1478.

49. Томашик В.Н. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с растворами системы $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ / В.Н.Томашик, А.А.Сава, З.Ф.Томашик, И.Б.Мизецкая // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24, № 5. – С. 730-734.

50. Білевич Є.О. Хімічне травлення монокристалів телуриду кадмію та твердих розчинів на його основі в розчинах системи $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ –винна кислота / Є.О.Білевич, В.М.Томашик, З.Ф.Томашик, С.Г.Даниленко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2000. – Т. 1, № 2. – С. 267-272.

51. Томашик З.Ф. Химическое растворение монокристаллов твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ выращенных методом Бриджмена, в растворах системы $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ – лимонная кислота / З.Ф. Томашик, С.Г. Даниленко, П. Сифферт [и др]. // Оптоэлектроника и полупроводн. техника. – 2000. – Вып. 35. – С.57-62.

52. Томашик В.М. Хімічне травлення нелегованого та легованого InAs в розчинах системи $\text{HNO}_3\text{-HBr}$ –етиленгліколь / В.М. Томашик, З.Ф. Томашик, Н.В. Кусяк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 4. – С. 631-636.

53. Томашик В.Н. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с азотнокислыми растворами бромистоводородной кислоты / В.Н.Томашик, А.А.Сава // Неорган. материалы. – 1992. – Т. 28, № 2. – С. 324-328.

54. Томашик В.М. Взаимодействие CdTe , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с растворами системы $\text{HNO}_3\text{-HBr}$ –винная кислота / В.Н.Томашик, Е.О.Білевич, З.Ф.Томашик // XV Укр. конф. з неорган. хімії за міжнародною участю. Тези доповідей. Київ : ВПЦ “Київський ун-т”. 2001. – С. 285.

55. Томашик З.Ф. Взаимодействие теллурида кадмия с растворами систем $\text{HNO}_3\text{-HCl(HBr)}$ –винная кислота / З.Ф. Томашик, Е.О. Білевич, В.Н. Томашик // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2001. – Т. 3, № 3. – С. 237-241.

56. А. с. № 1452400 СССР, МКИ³ Н 01 L 21/306. Полирующий травитель для теллурида ртути / А.А.Сава, З.Ф.Томашик, В.Н.Томашик [и др.] (СССР).

57. Томашик В.Н. Растворение CdTe в растворах $\text{HNO}_3\text{--HI--H}_2\text{O}$ / В.Н.Томашик, А.А.Сава // Третья Всес. конф. “Материаловедение халькогенидных полупроводников”. Тез. докл. Черновцы. 1991. Т. I. С. 37.

58. Томашик В.Н. Взаимодействие теллура и теллурсодержащих полупроводниковых соединений с растворами системы $\text{HI--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ / В.Н. Томашик, А.А. Сава, З.Ф. Томашик // Неорган. материалы. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 49-52.

59. Томашик В.Н. Травление теллурида кадмия в водных растворах $\text{HNO}_3\text{--HNaI}$ ($\text{NaI} = \text{Cl}, \text{F}$) / В.Н.Томашик, А.А.Сава // Электрон. техника. Сер. 6. Материалы. – 1989. – № 2 (239). – С. 35-39.

60. Томашик В.М. Хімічне травлення CdTe та $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ в йодвиділяючих композиціях системи $\text{HNO}_3\text{--HI}$ –винна кислота / В.М.Томашик, Є.О.Білевич, З.Ф.Томашик // VIII наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2001”, 24-25 трав. 2001 р. : 3б. наук. праць. – Львів, 2001 – С. Н19.

61. Danaher W.J. Chemical etching of crystal and thin film cadmium telluride / W.J.Danaher, L.E.Lyons, M.Marychurch, G.C.Morris // Appl. Surf. Sci. – 1986. – V. 27, № 3. – P. 338-354.

62. Landolt P. Fundamental aspects of electropolishing review / P.Landolt // Electrochim. Acta. – 1987. – V. 32, № 1. – P. 1-11.

63. Томашик З.Ф. Химическое травление твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ в иодвыделяющих растворах на основе системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ / З.Ф.Томашик, О.Р.Гуменюк, В.Н.Томашик, Ф.Ф.Сизов // Прикладная физика. – 2005. – №1. – С. 106-109.

64. Томашик З.Ф. Химическое травление InAs, InSb и GaAs в растворах системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ / З.Ф.Томашик, Н.В.Кусяк, В.Н.Томашик // Неорган. материалы. – 2002. – Т. 38, № 5. – С. 1-4.

65. Томашик З. Хімічне полірування поверхні монокристалів CdTe, $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ та $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ травильними композиціями системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ –

етиленгліколь / З. Томашик, І. Стратійчук, В. Томашик, С. Дригібка // Вісник Львів. ун-ту, сер. фіз. – 2005. – Вип. 38. – С. 441-448.

66. Стратійчук І.Б. Влияние легирования теллурида кадмия на химическое взаимодействие с растворами системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ / И.Б. Стратійчук, З.Ф.Томашик, В.Н.Томашик, П.И.Фейчук // Журн. неорган. химии. 2004. – Т. 49, № 12. – С. 2095-2100.

67. Томашик З.Ф. Химическое растворение монокристаллов CdTe и твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ в бромвыделяющих травильных композициях системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ –этиленгліколь / З.Ф.Томашик, И.И.Гнатив, В.Н.Томашик, И.Б.Стратійчук. // Журн. неорган. химии. 2006. – Т. 51, № 8.– С. 1406-1409.

68. Tomashyk Z.F. Nanodimensional formations on the CdTe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ surfaces at chemical etching / Z.F.Tomashyk V.M.Tomashyk, I.I.Hnativ, I.B.Stratiychuk, P.Moravec, J.Franc, V.Ivanitska // Functional materials. – 2008. V. 15, № 2. – P. 265-268.

69. Стратійчук І.Б. Химическое растворение монокристаллов нелегированного и легированного CdTe в травильных смесях системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ –молочная кислота / И.Б.Стратійчук, В.Н.Томашик, З.Ф.Томашик, П.И.Фейчук // XVI Українська конференція з неорганічної хімії, 20-24 верес. 2004 р. : Тези доп. – Ужгород: – К., 2004. – С. 205.

70. Томашик З.Ф. Взаємодія нелегованого та легovanого CdTe з травильними розчинами системи $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HBr}$ –тарtratна кислота / З.Ф.Томашик, І.Б.Стратійчук, В.М.Томашик // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 1. – С. 99-103.

71. Томашик З.Ф. Химическое растворение нелегированного и легированного CdTe в йодвыделяющих растворах на основе системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ / З.Ф.Томашик, О.Р.Гуменюк, В.Н.Томашик, П.И.Фейчук // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2003. – Т. 5, № 3. – С. 248-252.

72. Гуменюк О.Р. Компенсационный эффект в кинетике химического взаимодействия CdTe с растворами системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ –молочная кислота /

О.Р.Гуменюк, З.Ф.Томашик, В.Н.Томашик, П.И.Фейчук // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2002. – Т. 4, № 3. – С. 242-246.

73. Крамер Е.М. Катализ. Электронные явления / Е.М.Крамер : Издательство. – 1958. – С. 86-103.

74. Ema T. Compensation effect between differential activation enthalpy and entropy in subtilisin-catalyzed kinetic resolutions of secondary alcohol / T.Ema K.Yamaguchi, Y.Wakasa, N.Tanaka, M.Utaka, T.S Sakai // Chem. Lett. – 2000. – № 7. – P. 782-783.

75. Казаков В.П. Компенсационный эффект в кинетике реакций комплексных ионов переходных элементов / В.П.Казаков // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. Вып. 3. – 1968. – № 7. – С. 102-112.

76. Гуменюк О.Р. Химическое травление CdTe и твердых растворов на его основе в растворах системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ / О.Р.Гуменюк, В.Н.Томашик, З.Ф.Томашик // Оптоэлектроника и полупроводн. техника. – 2002. – Вып. 37. – С. 147-149.

77. Aspnes D.E. Non-destructive analysis of mercury cadmium telluride $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x = 0; 0,2; 0,29; 1,0$) by spectroscopic ellipsometry / D.E.Aspnes, H.Arwin // J. Vac. Sci. Technol. – 1984. – V. 2A, № 3. – P. 1309-1323.

78. Гуменюк О.Р. Компенсаційний ефект в кінетиці хімічного травлення напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ / О.Р.Гуменюк // Всеукр. конф. молодих вчених з актуальних питань хімії, 26-30 трав. 2003 р. : Тези доп. – Київ, 2003. – С. 40.

79. Луфт Б.Д. Физико-химические методы обработки поверхности полупроводников // Б.Д.Луфт, В.А.Перевошиков, Л.Н.Возмилова [и др.] – М.: Радио и связь, 1982. – 136 с.

80. Запорожский В.П. Обработка полупроводниковых материалов // В.П., Запорожский, Б.А.Лапшинов – М.: Высшая школа, 1988. – 184 с.

81. Бочкин О.И. Механическая обработка полупроводниковых материалов // О.И.Бочкин, Брук В.А., С.Н.Никифорова-Денисова – М. : Высшая школа, 1983. – 145 с.

82. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика // В.Г.Левич – М.: Физматгиз, 1959.–628 с.

83. Перевошиков В.А. Гидродинамические условия полирования пластин кремния / В.А.Перевошиков, В.К.Гусев // Журн. прикл. химии. – 1970. – Т. 43, № 6. – С. 1238-1242.

84. Бондаренко С.Д. Химическое полирование пластин кремния в условиях повышенной скорости движения травителя / С.Д.Бондаренко, В.А.Перевошиков, В.К.Гусев // Журн. прикл. химии. – 1970. – Т. 43, № 7. – С. 1487-1491.

85. Плесков Ю.Ф. Вращающийся дисковый электрод // Ю.Ф.Плесков, В.Ю.Филиновский – М.: Наука, 1986. – 344 с.

86. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория, эксперимент, применение // К. Сангвал– М.: Мир, 1990. – 496 с.

87. Орлова Г.М. Кинетические закономерности травления соединений типа $A^{II}B^{VI}$ / Г.М.Орлова, Т.П.Ермолаева // Журн. прикл. химии. – 1981. – Т. 54, № 9. – С. 1960-1963.

88. Новик Ф.С. Применение метода симплексных решеток для построения диаграмм состав – свойство / Ф.С.Новик, Р.С.Минц, Ю.С.Малков // Заводск. лабор. – 1967. – Т. 53, № 7. – С. 840-847.

89. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем // И.Г.Зедгинидзе – М. : Наука, 1976. – 390 с.

90. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента при исследовании многокомпонентных смесей / И.Г.Зедгинидзе // Заводск. лабор. – 1978. – Т. 64, № 5. – С. 45-56.

91. Новик Ф.С. Математическое планирование эксперимента в материаловедении // Ф.С.Новик – М.: Изд. МИСиС., 1979. – 74 с.

92. Новик Ф.С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлургических систем / Ф.С.Новик – М.: Металлургия, 1985.–256 с.

93. Никифорова-Денисова С.Н. Механическая и химическая обработка / С.Н.Никифорова-Денисова – М.: Высшая школа, 1989. – 96 с.

94. Томашик З.Ф. Хімічна взаємодія монокристалів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ з розчинами йоду в диметилформаміді. / З.Ф.Томашик, Р.О.Денисюк, В.М.Томашик [та ін.] // Вопросы химии и хим/ технологии. – 2008. – № 5. – С. 104-107.

95. Томашик З.Ф. Химическое травление монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ растворами иода в метаноле / З.Ф.Томашик, Р.А.Денисюк, В.Н. Томашик [та ін.] // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т.54, № 6. – С. 945-949.

96. Томашик З.Ф. Хіміко-динамічне полірування поверхні монокристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ йодвмісними травниками / З.Ф.Томашик, В.М.Томашик, Р.О.Денисюк [та ін.] // II Наук.-техн. конф. „Матеріали електронної техніки та сучасні інформаційні технології”, 17-19 трав. 2006 р. : Тези доп. – Кременчук, 2006. – С. 11.

97. Денисюк Р.О. Хімічне розчинення монокристалів CdTe та твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в травильних сумішах $\text{I}_2\text{--HI}$ / Р.О.Денисюк, З.Ф.Томашик, О.С.Чернюк [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 1. – С. 134-137.

98. Денисюк Р. Хіміко-динамічне полірування монокристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ розчинами I_2 в HI / Р.Денисюк, З.Томашик, О.Чернюк [та ін.] // XI Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2007”, 30 трав. – 1 черв. 2007 р. : Зб. наук. праць. – Львів, 2007. – С. Н 8.

99. Томашик В.М. Розробка методики полірування поверхні монокристалів твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ сумішами I_2 в HI / В.М.Томашик, З.Ф.Томашик, Р.О.Денисюк [та ін.] // III Українська наук. конф. з фізики напівпровідників, 17-22 черв. 2007 р. : Тези доп. – Одеса, 2007. – С. 439.

100. Томашик З.Ф. Химическое растворение нелегированного и легированного CdTe в иодвыделяющих растворах на основе системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ / З.Ф.Томашик, О.Р.Гуменюк, В.Н.Томашик, П.И.Фейчук. // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2003. – Т. 5, № 3. – С. 248-252.

101. Гуменюк О.Р. Химическое травление CdTe и твердых растворов на его основе в растворах системы $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI}$ / О.Р.Гуменюк, В.Н.Томашик,

З.Ф.Томашик. // Оптоэлектроника и полупроводн. техника. – 2002. – Вып. 37. – С. 147-149.

102. Гуменюк О.Р. Компенсационный эффект в кинетике химического взаимодействия CdTe с растворами системы H_2O_2 –HI–молочная кислота / О.Р.Гуменюк, З.Ф.Томашик, В.Н.Томашик, П.И.Фейчук. // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2002. – Т.4, № 3. – С. 242-246.

103. Denysyuk R.O. Chemical treatment of monocrystalline cadmium telluride and $Cd_{1-x}Mn_xTe$ solid solutions by H_2O_2 –HI–citric acid etchant compositions / R.O.Denysyuk, V.M.Tomashik, Z.F.Tomashik [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2009. – V. 12, № 2. – P. 125-128.

104. Денисюк Р.А. Химико-динамическое полирование монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ травителями H_2O_2 –HI–винная кислота / Р.А.Денисюк, В.Н.Томашик, З.Ф.Томашик [и др.] // Оптоэлектроника и полупроводн. техника. – 2009. – Вып. 44. – С. 80-83.

105. Томашик З.Ф. Влияние концентрации пероксида водорода на травление монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ растворами H_2O_2 –HI–винная кислота / З.Ф.Томашик, Р.А.Денисюк, В.Н.Томашик [и др.] // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 43-50.

106. Денисюк Р.О. Взаємодія твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ з розчинами потрійних систем H_2O_2 –HI–тарtratна (оксалатна) кислота / Р.О.Денисюк, В.М.Томашик, З.Ф.Томашик [та ін.] // III Міжнар. наук.-практ. конф. “Матеріали електронної техніки та сучасні інформаційні технології”, 21-23 трав. 2008 р. : Тези доп. – Кременчук, 2008. – С. 169-170.

107. Денисюк Р.О. Формування полірованих поверхонь монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ йодвиділяючими сумішами на основі H_2O_2 – HI / Р.О.Денисюк, З.Ф.Томашик, В.М.Томашик [та ін.] // 3-тя Міжнар. наук.-техн. конф. „Сенсорна електроніка та мікросистемні технології”, 2-6 черв. 2008 р. : Тези доп. – Одеса, 2008. – С. 352.

108. Денисюк Р.О. Розчинення монокристалів твердих розчинів $Cd_{1-x}Mn_xTe$ травильними сумішами H_2O_2 –HI–цитратна кислота / Р.О.Денисюк,

З.Ф.Томашик, О.С. Чернюк [та ін.] // XVII Українська конф. з не орган. хімії, 15-19 верес. 2008 р. : Тези доп. – Львів, 2008. – С. 172.

109. Денисюк Р.О. Хіміко-динамічне розчинення твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ травильними сумішами H_2O_2 – HI –лактатна кислота / Р.О.Денисюк, В.М.Томашик, З.Ф.Томашик [та ін.] // XII Міжнар. наук. конф. „Фізика і технологія тонких плівок та наносистем”, 18-23 трав. 2009 р. : Матеріали конф. – Івано-Франківськ, 2009. – С. 163-165.

110. Денисюк Р.О. Оптимізація хіміко-динамічного полірування твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ іодвиділяючими травильних композицій на основі H_2O_2 – HI / Р.О.Денисюк, В.М.Томашик, З.Ф.Томашик [та ін.] // XII Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2009”, 1-4 черв. 2009 р. : Зб. наук. праць. – Львів, 2009. – С. У50.

111. Денисюк Р.О. Оптимізація хіміко-динамічного полірування твердих розчинів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ іодвиділяючими травильних композицій на основі H_2O_2 – HI / Р.О.Денисюк, В.М.Томашик, З.Ф.Томашик [та ін.] // IV Українська наук. конф. з фізики напівпровідників, 15-19 верес. 2009 р. : Тези доп. – Запоріжжя, 2009р. – Т. 2. – С. 164-165.

112. Armand G. Le facteur preexponentiel en cinetique de desorption gaz–solid / G.Armand, J.Lapujoulade // Surf. Sci. – 1967. – V. 6, № 3. – P. 345-361.

113. Угай Я.А. Микрогетерогенность и протяжные дефекты в кристаллах $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / Я.А.Угай, Е.А.Попов, А.М.Самойлов [и др.] // Неорган. материалы. – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 37-50.

114. Кировская И.А. Поверхностные свойства кристаллов твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ / И.А.Кировская // Неорган. материалы. – 1995. – Т. 31, № 12. – С. 1530-1535.

115. Кировская И.А. Поверхностные свойства алмазоподобных полупроводников. Химический состав поверхности. Катализ. // И.А.Кировская Иркутск: ИГУ – 1988. – 220 с.

116. А. с. № 1061659 СССР, МКИ³ Н 01 L 21/306. Состав для полирования полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ / Г.В.Инденбаум, (СССР)

117. Томашик В.Н. Механическая и химико-механическая обработка полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$ / В.Н.Томашик, З.Ф.Томашик // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30, № 12. – С. 1498-1503.